T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KETEN TOHUMU KÜSPESİ KULLANILARAK BOYAR MADDELERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON METODU İLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Canan ÇAVAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. ELÇİN DEMİRHAN YILMAZ

İSTANBUL, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KETEN TOHUMU KÜSPESİ KULLANILARAK BOYAR MADDELERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON METODU İLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Canan ÇAVAŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 11.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

İstanbul Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Bana bu çalışmayı tamamlama imkanı sağlayan herkese en içten teşekkürlerimi iletmek isterim. Tez çalışmalarım süresince tezimi yöneten, beni yönlendiren, her aşamada değerli bilgilerini ve zamanını esirgemeyen yüksek lisans hocam tez danışmanım sayın Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her evresinde bana maddi ve manevi her türlü destekleri koşulsuz ve sürekli veren sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Okul hayatım süresince benim yanımda olan ve destekleyen değerli arkadaşım Barış Diler'e ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Temmuz, 2019

Canan ÇAVAŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ....viii

KISALTMA LİSTESİ....ix

ŞEKİL LİSTESİ.... x

ÇİZELGE LİSTESİ....xii

ÖZET....xiii

ABSTRACT....xv

BÖLÜM 1

GİRİŞ.... 1

1.1 Literatür Özeti.... 1
1.2 Tezin Amacı.... 3
1.3 Hipotez.... 3

BÖLÜM 2

TEKSTİL ATIKSULARI.... 5

2.1 Tekstil Atıksularından Boyar Madde Uzaklaştırılması.... 5
2.1.1 Sedimentasyon.... 6
2.1.2 Filtreleme.... 7
2.1.3 Oksidasyon.... 7
2.1.4 Kimyasal İyileştirme.... 9
2.1.5 Elektrokimyasal Yöntem.... 10

BÖLÜM 3

ADSOPRSİYON VE BOYARMADDE.... 11

3.1 Adsorpsiyon.... 11
3.1.1 Adsorpsiyon Çeşitleri.... 12
3.1.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon.... 12

3.1.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon 12
3.1.1.3 İyon Değişimi Adsorpsiyonu 14
3.1.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 14
3.1.2.1 pH 14
3.1.2.2 Sıcaklık 14
3.1.2.3 Adsorban Özellikleri 15
3.1.2.4 Adsorplanacak Madde ve Çözücü Özellikleri 15
3.1.3 Adsorpsiyon Kinetiği 16
3.1.3.1 Birinci Mertebe Kinetik Model 17
3.1.3.2 İkinci Mertebe Kinetik Model 17
3.1.3.3 Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Model 18
3.1.3.4 Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model 18
3.1.3.5 Elovich Kinetik Modeli 19
3.1.3.6 Partikül içi Difüzyon Modeli 20
3.1.4 Adsorpsiyon İzoterm Çeşitleri 20
3.1.4.1 BET İzotermi 20
3.1.4.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi 21
3.1.4.3 Temkin İzotermi 23
3.1.4.4 Freundlich adsorpsiyon izotermi 24
3.2 Boyar Madde 24
3.2.1 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi 26
3.2.2 Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi 27

BÖLÜM 4

DENEYSEL TASARIM 28

4.1 Deneysel Tasarım Metotlarının Kullanım Alanları 29
4.2 Deneysel Tasarım İlkeleri ve Stratejisi 29
4.2.1 Deneysel Tasarım Prensipleri 30
4.2.1.1 Rassallaştırma 30
4.2.1.2 Tekrarlama 30
4.2.1.3 Bloklama 31

BÖLÜM 5

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 32

BÖLÜM 6

MATERYAL VE METOT 37

6.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler 37
6.1.1 Keten Tohumu Küspesi 37
6.2 Kullanılan Cihazlar 38
6.2.1 pH metre 38
6.2.2 Terazi 39
6.2.3 Orbital Çalkalayıcı 39
6.2.4 Mikro santrifüj 40
6.2.5 UV Spektrofotometre 40

6.3 Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması 41
6.4 Deneylerde Kullanılan Deney Düzeneği 41
6.4.1 Deneysel Çalışmaların Planlanması 42
6.4.2 Boyar Maddelerin Analiz Edilmesi 43
6.5 Kalibrasyon Eğrisinin Ortaya Çıkartılması 44
6.6 Hesaplamalar 45

BÖLÜM 7

ARAŞTIRMA BULGULARI 47

7.1 Keten Tohumu Küspesi Adsorpsiyon Deneyleri için Deneysel Tasarımın Uygulanması 47
7.2 Keten Tohumu Küspesi Numunelerinin Sonuçları 48
7.2.1 Keten Tohumu Küspesiyle Reaktif Mavi 19 Boyar Madde Adsorpsiyonunun Box-Behnken Tasarım Sonuçları 48
7.2.2 Keten Tohumu Küspesiyle Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Metodu Uygulanarak Model Denklemin Geliştirilmesi 49
7.2.3 Keten Tohumu Küspesiyle Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesine Ait Tasarım Değişkenlerinin % Adsorpsiyonla Etkileşimini Sağlayan Box-Behnken Tasarımı 3D Cevap Yüzey Grafiği 52
7.3 Keten Tohumu Küspesinin Reaktif Siyah 5 Boyar Madde Adsorpsiyonuna Ait Sonuçlar 54
7.3.1 Keten Tohumu Küspesinin Reaktif Siyah 5 Boyar Madde Adsorpsiyonunun Box-Behnken Eşitliğinin Geliştirilmesi 54
7.3.2 Karışık Meyve Posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi Adsorpsiyonunun Box-Behnken Tasarım Metodu Kullanılarak Model Eşitliğinin Geliştirilmesi 55
7.3.3 Keten Tohumu Küspesinin Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesine Ait Tasarım Parametrelerinin % Adsorpsiyon ile Etkileşimini Veren Box-Behnken Tasarımı 3D Cevap Yüzey Grafiği 58
7.4 Adsorpsiyon İzotermleri 60
7.4.1 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesinin Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları 60
7.4.2 Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları 62
7.5 Adsorpsiyon Kinetikleri 65
7.5.1 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları 65
7.5.2 Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları 68

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER 71

KAYNAKLAR 73

ÖZGEÇMİŞ 78

SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrat derece
σ	Standart sapma
α	Adsorpsiyonun başlangıçtaki hızını gösteren Elovich sabiti (mg g^{-1} dk^{-1})
α_L	Adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir izotermi sabiti, L/mg
β	Elovich kinetik modelinde yüzey kaplama derecesi ve adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ile ilgili sabit (g mg^{-1})
b	Temkin izoterm sabiti (dm^3/mg)
c	Adsorban ile adsorbat arasında meydana gelen tabakanın kalınlığı sabiti
C_0	Başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonu (mg/l)
C_e	Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)
C_t	Çözeltideki adsorbat konsantrasyonu(mg/L)
k_1	1. Mertebe kinetik hız sabiti (dak^{-1})
k_2	2. Mertebe kinetik hız sabiti (g mg^{-1} dak^{-1})
k_p	Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg g^{-1} dak^{-2})
k_B	BET izotermi sabiti (L/mol)
K_F	Freundlich sabiti($mg^{1-1/n}$ $L^{1/n}$ g^{-1})
K_L	Adsorbanın adsorptivitesine bağlı Langmuir izotermi sabiti (L/g)
M	Adsorban kütlesi (g)
n	Adsorpsiyon yoğunluğunu veren Freundlich sabiti
q_t	Birim adsorban tarafından adsorsorplanmış adsorbat miktarı (mg/g)
R^2	Regresyon katsayısı
R_L	Dağılma sabiti
rpm	Dakikadaki dönme hızı
q_e	Dengede birim adsorban tarafından adsorplanmış adsorbat miktarı(mg/g)
q_{max}	Birim adsorban tarafından adsorplanmış maksimum adsorbat miktarı (mg/g)
q_t	Birim adsorban tarafından adsorsorplanmış adsorbat miktarı(mg/g)
T	Sıcaklık (°C)
V	Çözelti hacmi (L)

KISALTMA LİSTESİ

ANOVA	Analysis of Variance
BET	Brunaur, Emmett and Teller
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 Reaktif Mavi 19 boyar maddesi kimyasal yapı olarak gösterilişi 26
Şekil 3.2 Reaktif Siyah 5 boyar maddesi kimyasal yapı olarak gösterilişi 27
Şekil 6.1 Keten tohumu küspesi 38
Şekil 6.2 pH metre 38
Şekil 6.3 SCALTEC SBA marka terazi 39
Şekil 6.4 Orbital çalkalayıcı 39
Şekil 6.5 Mikrosantrifüj 40
Şekil 6.6 UV spektrofotometre 41
Şekil 6.7 Reaktif Mavi 19'a ait kalibrasyon eğrisi 45
Şekil 6.8 Reaktif Siyah 5'e ait kalibrasyon eğrisi 45
Şekil 7.1 Keten tohumu küspesiyle Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonunun deneysel ve teorik verilerin mukayesesi 51
Şekil 7.2 Keten Tohumu Küspesinin Reaktif Mavi 19 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait sıcaklık ve pH değişkenlerinin % adsorpsiyon ile ilişkisini ortaya koyan Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği 52
Şekil 7.3 Keten Tohumu Küspesinin Reaktif Mavi 19 boyarmadde adsorpsiyonunun pH ve adsorban miktarı değişkenlerinin % adsorpsiyon ile ilişkisini ortaya koyan Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği 53
Şekil 7.4 Keten Tohumu Küspesinin Reaktif Mavi 19 boyarmadde adsorpsiyonunun adsorban miktarı ve sıcaklık değişkenlerinin % adsorpsiyon ile ilişkisini ortaya koyan Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği 53
Şekil 7.5 Keten tohumu küspesinin Reaktif Siyah 5 Boyar Madde adsorpsiyonunun deneysel ve teorik verilerinin mukayesesi 57
Şekil 7.6 Keten tohumu küspesinin Reaktif Siyah 5 boyar madde adsorpsiyonunun pH ve sıcaklık değişkenlerinin % adsorpsiyon ile ilişkisini ortaya koyan Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği 58
Şekil 7.7 Keten tohumu küspesinin Reaktif Siyah 5 boyar madde adsorpsiyonunun pH ve adsorban miktarı değişkenlerinin % adsorpsiyon ile ilişkisini ortaya koyan Box-Behnken tasarımı 3 boyutlu cevap yüzey grafiği 59
Şekil 7.8 Keten tohumu küspesinin Reaktif Siyah 5 boyar madde adsorpsiyonunun adsorban miktarı ve sıcaklık değişkenlerinin % adsorpsiyon ile ilişkisini ortaya koyan Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği 59
Şekil 7.9 Reaktif Mavi 19 keten tohumu küspesi adsorpsiyonu-Langmuir izotermi 60

Şekil 7.10 Reaktif Mavi 19 keten tohumu küspesi adsorpsiyonunun Freundlich izotermi 61
Şekil 7.11 Reaktif Mavi 19 keten tohumu küspesi adsorpsiyonu Temkin izotermi 61
Şekil 7.12 Reaktif Siyah 5 keten tohumu küspesi adsorpsiyonu-Langmuir izotermi 63
Şekil 7.13 Reaktif Siyah 5 keten tohumu küspesi adsorpsiyonunun Freundlich izotermi 63
Şekil 7.14 Reaktif Siyah 5 keten tohumu küspesi adsorpsiyonu Temkin izotermi 64
Şekil 7.15 Reaktif Mavi 19 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Yalancı 1. Derece Kinetik modellemesi 65
Şekil 7.16 Reaktif Mavi 19 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Yalancı 2. Derece Kinetik modellemesi 66
Şekil 7.17 Reaktif Mavi 19 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Elovich Kinetik modellemesi 66
Şekil 7.18 Reaktif Mavi 19 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Partikül içi Difüzyon Kinetik modellemesi 67
Şekil 7.19 Reaktif Siyah 5 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Yalancı 1. Derece Kinetik modellemesi 68
Şekil 7.20 Reaktif Siyah 5 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Yalancı 2. Derece Kinetik modellemesi 69
Şekil 7.21 Reaktif Siyah 5 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Elovich Kinetik modellemesi 69
Şekil7.22 Reaktif Siyah 5 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Partikül içi Difüzyon Kinetik modellemesi..... 70

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 Kimyasal ile fiziksel adsorpsiyon işlemlerinin farklılıkları 13
Çizelge 3.2 Dağılma sabiti R_L nicelikleri ve izoterm tipleri 23
Çizelge 6.1 Çalışma parametreleri..... 42
Çizelge 6.2 Yapılan deneyler..... 43
Çizelge 6.3 Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5'in kalibrasyon verileri.....44
Çizelge 7.1 Deneysel tasarım için irdelenen Box-Behnken tasarımında seviye değerleri..... 48
Çizelge 7.2 Keten tohumu küspesinin Reaktif Mavi 19 boyarmadde adsorpsiyonunun deneysel sonuçları..... 49
Çizelge 7.3 Keten tohumu küspesinin Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu ANOVA analiz sonuçları..... 50
Çizelge 7.4 Keten tohumu küspesiyle Reaktif Mavi 19 boyar madde adsorpsiyonunun Box-Behnken tasarım yöntemi ile sağlanan optimum şartlar ve bu şartlarda elde edilebilecek en yüksek % adsorpsiyon değeri..... 51
Çizelge 7.5 Keten tohumu küspesinin Reaktif Siyah 5 Boyarmadde adsorpsiyonunun deneysel sonuçları 55
Çizelge 7.6 Keten tohumu küspesinin Reaktif Siyah 5 adsorpsiyonu ANOVA analiz sonuçları..... 56
Çizelge 7.7 Reaktif Siyah 5 adsorpsiyonuna keten tohumu küspesinin Box-Behnken tasarımıyla sağlanan optimum şartlar ve bu şartlarda alınabilecek en yüksek % adsorpsiyon değeri..... 57
Çizelge 7.8 Reaktif Mavi 19'la meydana getirilen keten tohumu küspesi adsorpsiyon çalışmalarının izoterm model değişkenleri..... 62
Çizelge 7.9 Reaktif Siyah 5 ile meydana getirilen keten tohumu küspesi adsorpsiyon çalışmalarının izoterm model değişkenleri..... 64
Çizelge 7.10 Reaktif Mavi 19 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneyleri için kinetik model değişkenleri 67
Çizelge 7.11 Reaktif Siyah 5 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneyleri için kinetik model değişkenleri 70

ÖZET

KETEN TOHUMU KÜSPESİ KULLANILARAK BOYAR MADDELERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON METODU İLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Canan ÇAVAŞ

KimyaMühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Tekstil fabrikalarının atıkları sağlık riski ve çevre kirliliği oluşturabilir. Bu atıkların çevreye geri salınmadan iyileştirilmesi gerekmektedir. Zararlı sentetik boya maddelerinin endüstriyel atıklara salınımı, oluşan çevre kirliliğini azaltmayı gerektiren bir çevre problemi haline dönüştürmüştür. Bu çalışmada, içerisinde boyar madde bulunan sulu çözeltilerin iyileştirilmesi amacıyla farklı ve çevrenin sağlığını dikkate alan bir prosesin ortaya çıkartılması göz önünde bulundurulmuştur.

Atıkların sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında değerlendirilen çok sayıda metotlardan en fazla tercih edileni adsorpsiyon olup daha fazla verim sağlar ve diğer çalışmalara nazaran daha basit uygulanabilirliğe sahiptir. Adsorpsiyon süreçlerinde oldukça büyük yüzey alanına ve organik kirleticilerin büyük kısmına oldukça fazla adsorpsiyon kapasitesi sağladıkları için en sık kullanımı olan adsorbent aktif karbon olmasına rağmen bir hayli pahalıdır. Bu sebeple maliyeti düşük alternatif adsorbentlerin keşfedilmesi araştırmacıların ilgisini çeken bir konudur.

Bu çalışmada, reaktif mavi 19 ve reaktif siyah 5 boyar maddelerinin keten tohumu küspesi kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyon metodu ile uzaklaştırılmasında; pH, sıcaklık, adsorban konsantrasyonu gibi değişkenlerin adsorpsiyona tesirleri Box-Behnken deneysel tasarım metodu ile irdelenmiş ve adsorpsiyon sürecinin optimizasyonu ortaya çıkarılmıştır.

Sonuç olarak, boyar maddenin adsorplanarak uzaklaştırılmasında keten tohumu küspesi kullanılması, maliyetinin az olması, kolay üretimi ve kullanılabilirliği ile adsorbanın adsorplama kapasitesi ispat edilerek umut veren bir çalışma olarak arz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Keten tohumu küspesi, çevre dostu yöntem, reaktif mavi 19, reaktif siyah 5, alternatif adsorban

ABSTRACT

INVESTIGATION OF REMOVING DYES WITH FLAXSEED CAKE BY ADSORPTION METHOD FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Canan ÇAVAŞ

Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Waste of textile factories can create health risk and environmental pollution. These wastes need to be improved before they are released back into the environment.

The release of harmful synthetic dyestuffs into industrial wastes has turned into an event that requires reducing environmental pollution. In this study, in order to improve the aqueous solutions containing the dye, a different process has been taken into account and the process of considering the health of the environment has been taken into consideration.

The most preferred method of removing wastes from aqueous solutions is adsorption, which provides more efficiency and has a simpler applicability than other studies. It is quite expensive, despite the fact that it is the most common use of activated carbon since it provides quite a large surface area during adsorption processes and a large amount of adsorption capacity for most of organic pollutants. Therefore, the exploration of low cost alternative adsorbents attracts the attention of researchers.

In the present study, it was aimed to investigate the potential use of flaxseed cake for textile dye (reactive black 5 and blue 19) removal from aqueous solutions. pH, adsorbent concentration, adsorption effects of temperature variables were

investigated by Box-Behnken experimental design method and optimization of adsorption process was revealed.

As a result, the use of flaxseed cake in adsorbing the dye is presented as a promising study by demonstrating the adsorption capacity of the adsorbent with its low cost, easy production and availability.

Keywords: Flaxseed cake, environmentally process, reactive blue 19, reactive black 5, alternative adsorbent

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünyayı kurtarmak ve canlıların geleceğini garantiye almak amacıyla su tasarrufunun sağlanması gerekmektedir. Toplumun genişlemesi bilimsel, teknolojik gelişmelerin ilerlemesiyle gezegenimiz çeşitli yeniliklere erişmesine rağmen ileriki yıllarda harcayacağımız veya şu an harcanan maliyet şüphesiz ki oldukça fazlalaşacaktır. Bu genişlemenin yol açacağı oldukça fazla bir çevresel deformasyon olacaktır [1].

Boyalar, sentetik yapıya sahip bir orijine sahip moleküler nitelikte oldukları için en ciddi kirleten gruplarından bir tanesi olmakla birlikte, suyla karıştıklarında biyolojik açıdan parçalanma işlemini meydana getirmeleri artık zordur.

İnsanların boyalardan yararlanması çok eski yıllara dayanmaktadır. Renklendiricinin ilk kez 1.080.000 sene evvel Neandertal'ın kullandığı düşünülüyor. Organik yapıya sahip ilk renk veren maddenin ise, yaklaşık olarak 4000 sene evvel, Mısırlıların mezarlar için kullandıkları sargılar içinde bulunan indigo mavi boya olduğu bilinmektedir. On dokuzuncu yüzyıldan sonra, düşük miktarda ölçeklerde yumuşakçalardan meydana getirilen boyanın arkasından tarihteki ilk sentetik yapıdaki bulunan boya Mauveine'dir ve büyük ölçekte üretilmiştir.Bu zamandan önce, bütün boya ve renk veren maddeler doğaldı ve doğal bir şekilde böceklerden, bitkilerden ve böcek benzeri temel kaynaklardan sağlanmaktaydı. Yumuşakçalardan ve genellikle küçük ölçekli olarak hazırlandığı 1856'dan sonra, Perkin'in ilk sentetik boya olan Mauveine'in keşfedildiği boya sentetik ve geniş ölçekte imal edildiği anlaşılmıştır [1].

Boyalar; renk verici özelliklerinden dolayı deri, kağıt ve tekstil endüstrisi gibi çeşitli önemli endüstriler için gerekliliktir. Yapılan tahmini hesaplara göre, üretilen piyasadan elde edilebilir 100000 ton boyadan 700000 ton farklı görünüş, renklendirme elde edilebileceği görülmüştür.

Tekstil atık suları biyolojik oksijen gereksinimi, kimyasal oksijen gereksinimi, boyalar, tehlikeli kimyasallar ve çözünmemiş tuzlar açısından zengindir. Biyolojik oksijen gereksinimi seviyeleri, kimyasal oksijen gereksinimi, boya, pH, askıdaki katı madde ve açığa çıkan boyar atık maddenin sıcaklığı izin verilen miktar altında olmalıdır. Zehirli kirleticilerin iyileştirilmeden serbest bırakılması, doğada korkutucu sonuçlar doğuracağından kesinlikle uygun görülmez.

Boya atıklarının çevreye salınımında, insan derisiyle temas ettiğinde derinin tahriş olmasına sebebiyet verir. Eğer boya atıkları bir insanın veya hayvanın gözüyle temas ederse, gözün yanmasına sebep olur veya kalıcı göz hasarlarına bile sebep olabilir [2].

Boyar madde bulunduran atık suların arıtılması için birçok yöntem bulunmaktadır. Atık sulardaki boyar madde kirliliklerinin uzaklaştırılmasında koagülasyon, kimyasal oksidasyon, membran ayrılma prosesi, elektrokimyasal, aerobik ve anaerobik degradasyon gibi birçok yönteme ulaşılabilir olmasına karşın, her biri için kendilerine özgü sınırlamaları vardır. Bu teknolojiler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak 3 kategori içinde yer almaktadır [3].

Denenmiş ve test edilmiş çok sayıda boyar madde uzaklaştırma metotlarından adsorpsiyonun, neredeyse her tip boyar maddeyi uzaklaştırma özelliğiyle göze çarpan bir metot olması nedeniyle en çok tercih edilmesi gereken model olduğu anlaşılmıştır [2].

Adsorpsiyon işleminden fazla verim sağlanması, verim değerinin yükseltilmesi ve fazla kapasitede meydana gelmesi amacıyla, optimizasyonu yapılmalıdır. Uygulanan klasik optimizasyon metotunda sonuca ulaşmak için oldukça yüksek miktarda deney yapılmasıyla birlikte, üstelik incelenen sürece dair oldukça az bilgi ortaya çıkmaktadır. Deneysel tasarım ile klasik optimizasyon kıyaslandığında, deneysel tasarımın gerektirdiği deney sayısının daha düşük olduğu, aynı zamanda daha az zaman sonunda veri elde edilen ve daha geniş çaplı bir optimizasyon metotu olduğu görülmektedir.

Deneysel tasarım uygulanması sonucunda kazanılan matematiksel model vasıtasıyla en elverişli değişken değerleri saptanabildiği gibi, değişkenler ve bunların aralarındaki ilişkilerinin sürece tesirlerini ortaya çıkartabilmektedir [4],[5].

Bu çalışmada, Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 boyar maddelerinin keten tohumu küspesi kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesinde, pH, adsorban miktarı ve sıcaklık değişkenlerinin adsorpsiyon miktarına tesirleri Box-Behnken deneysel tasarım metotu aracılığıyla incelenmiş olup adsorpsiyon süreçlerinin optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak, adsorpsiyon kinetikleri ile izotermler irdelenerek adsorpsiyon süreçleri için en uygun kinetik ile en uygun izoterm modelleri bulunmuştur.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, atık sulardan adsorpsiyon yöntemi ile Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 boyar maddelerinin gideriminde, tarımsal atık olan keten tohumu küspesinin adsorbent olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi, gerçekleştirilecek olan adsorpsiyon proseslerinin Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılarak optimizasyonu, modelleme çalışmalarıyla adsorpsiyon prosesleri için uygun kinetik ve izoterm modellerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 boyar maddelerinin, adsorpsiyonu için kullanılmamış olan ve ülkemizde bol miktarda açığa çıkan keten tohumu küspesinin adsorbent olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Adsorpsiyon değişkenlerinin adsorpsiyon verimine olan tesiri ve birbirleriyle olan ilişkisi Design Expert 11.0 programı kullanılarak araştırılmıştır. Box-Behnken deneysel tasarımı ile minimum sayıda deney yapılmış, dolayısı ile minimum enerji ve iş gücü harcanmış, kısa sürede sonuca ulaşılmış ve hammadde kaybı önlenmiştir. Gerçekleştirilmiş olan deneysel çalışmalar sonucunda, keten tohumu küspesinin Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 gideriminde güçlü bir adsorbent olduğu kanıtlanmış ve her bir adsorpsiyon prosesi için optimum proses değişkenleri belirlenmiştir. Ayrıca, edilen deneysel verilerden yararlanılarak matematiksel modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, boyar maddelerin adsorpsiyonunda alternatif adsorbent olarak keten tohumu küspesinin kullanılması ve proses değişkenlerinin optimizasyonu ile ekonomiye katkı ve çevre kirliliğini azaltmak, elde edilen deneysel sonuçların yayımlanması ile bilime katkı sağlanmıştır.

BÖLÜM 2

TEKSTİL ATIKSULARI

2.1 Tekstil Atıksularından Boyar Madde Uzaklaştırılması

Eskiye nazaran, boyaların seçilmesi, çalışılması ve yaralanılması, doğaya ve çevreye yaptığı tesirler bakımından daha fazla büyük önem taşımaktadır [6]. 1980'lerden başlayarak boyaların atıkları da önem kazanmaya başladı ve buna ek olarak, son zamanlarda boyaların çalışılması ve yararlanılmasında çevreye verdiği etkiler konusunda daha geniş veriler elde edilmeye başlandı. Buna istinaden boya içeren atıksuların işlemden geçirilmesi adına gereken tedbirlerin alınmasını, boyanın üretici ve tüketicileri ile hükümet sağlamıştır. Öncelerinde boya atık sularının temizlenmesi amacıyla hiçbir deşarj sınırı olmadığından, salınan suyun pH, tüm çözünmüş katı ve tüm süspansiyon katı maddelere korumak amacıyla başlatılan birtakım fiziksel uygulamadan bazıları sedimantasyon ve dengelemedir. Boya atıksularının temizlenmesi amacıyla gerçekleştirilen ikincil işlemlerden, filtre yataklarının değerlendirilmesi biyolojik olarak bozunum amacıyla kullanılmıştır. Aynı şekilde son dönemlerde aktifleştirilmiş çamur işleminin değerlendirilmesiyle atıksuların temizlenmesi süreci gerçekleştirilmiştir.Genel olarak endüstriyel atıksularının arıtma prosesleri şunun gibi bazı etaplardan meydana gelmektedir. İlk olarak yapılan ön işlem; belediyenin sahip olduğu kanalizasyon düzeneklerine ya da ortada olan herhangi endüstriyel kanalizasyon düzeneğine gönderilmesinden önce endüstriyel atıksu döküntülerin eşitlenmesi ve nötralleştirmesini yaparak ön işlem uygulanır. Bunun ardından birincil arıtım işlemi başlar böylece atıksuyun minimum eforla kirleticilerden uzaklaştırılmasına yönlendirilir.

Süspansiyon haline dönüştürülmüş olan konsantre katılar kategorisinde değerlendirilir ve bu nedenle fiziksel ayırma ya da kimyasal ayırma yöntemleri kullanılarak uzaklaştırılır.

Genel olarak atık bileşenleri stabil hale getiren bakteriler olarak mikroorganizmaları (biyolojik arıtımı) kapsayan ikincil işleme tabi tutulurlar. Bundan sonraki etap ise fiziksel arıtma, kimyasal arıtma veya üçüncül arıtma ve bunun kapsadığı prosesler kimyasal oksidasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, membran ayrışmaları ve sıyırmadır.

Biyolojik arıtma işlemi bu işlemlerin tümünden daha az maaliyetlidir, fakat biyolojik metotlar zor giderilen kirleticilerin giderilmesi amacıyla değerlendirilirler. Bu işlemler çoğu zamana biyolojik arıtmayla beraber uygulanıyor olmasında rağmen bazen yalnız başına işlemler şeklinde de kullanılabilirler. En son olarak da çamurun çalışılması ve giderilmesi gerçekleştirilir. Boya atıksuları da hemen hemen aynı biçimde işlem görmekte olsalar da, tüm atıklar için sabit tek bir standart işlem yöntemi gerçekleştirilmemektedir.

Boya atık sularının giderilmesinde çoğunlukla uygun görülen yöntembilimler dört grupta kategorize edilirler: fiziksel, kimyasal, biyolojik ve akustik, radyasyon ve elektriksel işlemler. Söz konusu gruplarda bulunan metotlardan bazıları sonraki paragraflarda kısaca ele alınacaktır [6].

Alışılmış biyolojik süreçler güneşe dayanıklılğının yüksek olan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında zayıf kalırken, fiziksel ve kimyasal süreçler sonucunda ortaya çıkan çamur ile adsorban yenilenmesi gerekliliği gibi olumsuz yönlerinden dolayı boyar madde giderilmesinde zayıf kalmaktadır [7].

2.1.1 Sedimentasyon

Sedimentasyon, süspansiyon halindeki katı parçacıkların bir sıvıdan yerçekimine göre parçalanması, parçacıklardan, sıvı viskozitesinden ve katı ve çözeltinin yoğunluğundan etkilenen yerçekimine göre ayrılmasıdır. İnce partiküllerin süspansiyonları, partiküllerin çok yüksek yüzey alanlarının bir sonucu olarak yüksek derecede flokülasyonun ortaya çıkabildiği kaba süspansiyonlardan oldukça farklı davranma eğilimindedir. Bununla

birlikte, her iki süspansiyon tipindeki parçacıklar, sürtünme kuvveti, net çekim kuvveti ile eşitlendiğinde hızlı bir şekilde terminal hızlarına ulaşmaktadır [8].

2.1.2 Filtreleme

Katıları ve sıvıları ayırmak için filtrasyon ortamı kullanan tipik bir enerji tasarrufu sağlayan termal dehidrasyon ünitesi işlemi olan filtrasyon, büyük ilgi görmüştür. 20. yüzyılda, üç ana kimya endüstrisinin (kömür, petrol ve doğal gaz) hızlı bir şekilde gelişmesiyle birlikte, birçok ara ürün, üretim sırasında filtre edilmek, susuzlaştırılmak ve ayrılmak zorunda kalmaktadır, böylece filtrasyon teknolojisini daha önce benzeri görülmemiş bir gelişme haline getirmiştir ve şimdi gıda, çevre, mineral işleme ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılır [9].

Atık su segmentinde düz tabaka membranlarını membran biyoreaktör (MBR) uygulamaları konusunda çeşitli modül üreticilerine sunarlar, ancak aynı zamanda çeşitli atık su arıtma uygulamalarında kullanılan spiral elemanları da üretirler. Nano filtrasyon membranları esas olarak proses banyosu ile kimyasal ve fiziksel uyumluluk, gözenek ebadı dağılımı, yüzey kimyası, gözeneklilik ve maliyet ile karakterize edilir. Atık suyun arıtılmasında nanofiltrasyon membranları ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyona göre gözenek boyutların fazla olduğu için daha fazla tercih edilirler. Bununla birlikte nano filtrasyon, nano-gözenek büyüklüğü ile sınırlı olan zarın gözenek büyüklüğü nedeniyle endüstride sınırlı bir uygulamaya sahiptir. Şu anda, atık su arıtma işlemindeki basınçlı filtrasyon işlemi çok fazla enerji tüketir, yüksek maliyetlere ve yüksek su içerikli filtre keki içerir ve kolayca kirlenmiş filtre bezi üretir. Ultrafiltrasyon tuz reddine bağlı olarak ters ozmoz arasındaki boşluğu kapatmak üzere kurulmuş ve mikrofiltrasyon partikül tutma ve tuz geçirme tekniğine dayanır. Çapraz akış modu, belirli işletim durumlarında işlem zorunluluğu ile sonuçlanabilir [10].

2.1.3 Oksidasyon

Atıksuların işlem yapıldığı maddelerin oksitleme özelliğine sahip ajanlar olduğu bir metot olan oksidasyon işleminde temel olarak iki form bulunmaktadır. Kimyasal oksidasyon işlemi hidrojen peroksit, klor, fenton reaktifi ya da ozonla muamele edilmesiyle ve UV desteğiyle oksidasyon bilhassa birincil süreçten ortaya çıkan atık

maddelerin, arıtım işleminde değerlendirilmektedir. Oksidasyon sürecine tesir eden etkili faktörler olan pH ve katalizörler göz önünde bulundurulmalıdır [6].

Değerlendirilen en kuvvetli oksitleme özelliğine sahip maddelerden olduğu için klorin suların arıtılması işlemlerinde en çok tercih edilen temizletici ve en fazla kullanımı olan maddelerdendir. Ayrıca,renk yoğunluğu düşürme işlemleri için tekstil ağartmalarında da geniş bir kullanım alanına sahiptir. Suda çözünme özelliği olmayan boya çeşitleri bu işlemle renk uzaklaştırılmasında zorluk yaşarlar ancak bunun aksine suda çözünen boyaların hipoklorit aracılığıyla basitçe renk uzaklaştırması sağlanır. Rengin uzaklaştırılması sürecinde reaktif boyar maddeler için harcanan vakit oldukça fazladır. Fazla vakit harcanan bir sürecin akabinde bile metal kompleksi boya çözeltilerinin, bir kısmının renge sahip olduğu bilinmektedir [6].

Kirleticileri verimli bir şekilde çıkarmak için ozonla oksidasyon veya granül aktif karbon ile adsorpsiyon gibi daha ileri teknikler kullanılabilir. Oksidasyon teknolojileri, boyaları kısmen veya tamamen parçalamak için klor, hidrojen peroksit, fenton reaktifi ve ozon gibi güçlü oksitleyici özelliklere sahip maddeleri kullanır.Geleneksel oksidasyon teknolojilerinin verimliliğini daha da yükseltmek için, foto-fenton işlemi, ultra-mor fotoliz de dahil olmak üzere, aynı anda birden fazla oksidasyon teknolojisini kullanan ileri oksidasyon işlemleri geliştirilmiştir. Bununla birlikte, istenmeyen/toksik yan ürünlerin oluşumu ve yüksek maliyet, oksidasyon teknolojilerinin temel zayıflıkları olabilir [11].

Boyaların atık sulardan uzaklaştırılmasında düşük maliyet avantajı bulunan klor gazı kullanımı, dezavantaj olarak yan tepkimelerin ortaya çıkmasına sebep olur. Bu reaksiyonların sonucunda aralarında zehirli trihalometanın da bulunduğu bileşikleri meydana getirir. Bu sebeple, arıtılan suyun sahip olduğu emilebilir halojen içeriğini yükseltmektedir [6].

Kimyasal oksidasyon, su ve atık su arıtımı için en son kullanılan işlemlerden biri olmuştur. Kimyasal oksidasyon işleminde en önemli faktör, ek ozon tüketimi nedeniyle işletme maliyetlerini optimize etmek için ozon dozajını kontrol etmektir. 2013 yılında, Zouboulis vd. tarafından kimyasal oksidasyon işlemini araştırmasında, su

arıtma işlemi sırasında ozonlama nedeniyle membran işleminin etkinliğini arttırdığı belirlenmiştir [12].

Rengi oldukça silik bir mavi olan Hidrojen peroksit (H_2O_2) derişik olmayan çözeltilerde renkli değildir, görüntüsü suya göre yapışkandır. Kağıtların ağartılması için diğer maddelere göre tercih edilmesinin sebebi kuvvetli oksitleyici nitelikte olmasıdır. Bu niteliğiyle kuvvetli bir ağartıcıdır. 1994 senesinde dünya üzerinde üretilen Hidrojen peroksitin neredeyse yarısı kağıtların ve kağıt hamurlarının ağartılmasında değerlendirilmiştir. Ayrıca, oksidayon pH değişkeniyle ilişkili olarak değişir ve bu işlemin sonucunda çamur meydana gelir. Hidrojen peroksite nazaran boya atık sularının oksitlenmesi işleminde olan feton reaktifi ve demir katalizörü daha etkililidir.

İleri yükseltgenme olarak da isimlendirilen ileri oksidasyon süreçleri, kimi durumlarda boyanın tamamen uzaklaştırılmasında bir tane oksidasyon sisteminden yalnız başına verim alınamadığında, birçok oksidasyon işleminin birlikte aynı zamanda yapıldığı işlemlerdir [6]. Bunların tümü oldukça fazla reaktif yapıda olan hidroksil serbest radikallerin hızı arttırılmış üretimini kapsar ve ultraviyole (UV) fotoliz, enton reaktif oksidasyonu gibi uygulamaları kapsar. Organik yapıdaki kirleticilerin çoğunlukla CO_2' ye okside olmaları, gelişmiş oksidasyon süreçlerinin gözde merkezidir.

Bu işlemin avantajlarından bazıları, boyaları ortam basıncında ve ortam sıcaklığında bozunmaya uygun olmaları, toksik kontaminantları bulunduran atık türleri için biyolojik arıtma konusunda elverişli olmasıdır.

2.1.4 Kimyasal İyileştirme

Bünyesinde boyalar bulunduran atık sularından rengin uzaklaştırılması için metotlardan bir tanesi, çökeltici bir madde aracılığıyla kimyasal işleme tabi tutulmasıdır. Kimyasal işlemin temelinde kalsiyum, alüminyum gibi iyonların boya atığına ilave edilmesi ile çökeltilmenin başlatılması yer almaktadır. Bu iyonlardan farklı maddeler de bu işlemin gerçekleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Çoğunlukla kimyasal iyileştirme, difüz edilebilir kerpiç yapısındaki boyaların yüksek verimde giderilmesi ile düşük maliyetli oluşuyla avantaj sağlar. Fakat kimyasal maddeler pahalı oldığunda maliyet artmaktadır.

Ek olarak, işlemin ana dezavantajı, son ürünün fazla nicelikte üretimi yapılan yoğun çamur olması ile bunun da pH'la ilişkili olması işlemin ana dezavantajıdır [6].

2.1.5 Elektrokimyasal Yöntem

Yıllar boyunca, çeşitli boya türlerinin ve ortaya çıkan kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılmasında elektrokimyasal işlemlerin de faydalı olduğu bulunmuştur. Asit boyalar, bazik boyalar, reaktif boyalar, dispers boyalar, azo boyalar ve kükürt boyaları elektrokimyasal işlemlerle uzaklaştırılmıştır. Bu arada, kirletici temizleme verimliliği işletme koşullarına bağlıdır. Rengin ortamdan uzaklaştırılmasının hızı, anodun yapıldığı malzeme ile çalışma gücü faktörleriyle ilişkili olarak değişmektedir. Bu nedenle, elektrokimyasal teknikler, etkili tedaviyi sağlamak için birçok yeni çalışmada diğer ileri oksidasyon işlemleriyle birleştirilmiştir. Anodik oksidasyon, electroFenton, fotoelektro-Fenton, solar fotoelektro-Fenton, peroksi elektrokoagülasyon ve sono elektrokimyasal oksidasyon gibi elektrokimyasal ileri oksidasyon teknikleri kullanılmıştır.

Elektrokimyasal işlemler, elektrik akımı ile atık sudaki kimyasal enerji arasında bir bağlantı sağlar. Bu işlemlere, elektrotlar ve atık su arasında elektrik akımının geçişi tarafından sağlanan elektron transferi eşlik eder. Atıksu arıtımında kullanılan elektrokimyasal işlemler arasında elektrokimyasal oksidasyon, elektrokimyasal indirgeme, elektrodeppozisyon, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, elektrodiyaliz, elektroozmoz ve elektro-fenton, fotoelektron-fenton, sonoelektrokataliz vb. elektrokimyasal gelişmiş oksidasyon işlemleri bulunur. Bu işlemlerin iki veya daha fazlası bir elektrokimyasal reaktörde aynı anda gerçekleşebilir. Son zamanlarda, yeraltı suyu, belediye, evsel, tekstil, tabakhane ve deri endüstrisi, metal kaplama, krom tabaklama, kağıt fabrikası, restoran, mezbaha, yarı iletken, şeyl gazı, hidrolik kırılma, yağlama maddesi, kömür asidi drenajının arıtılması için elektrokimyasal işlemler kullanılmıştır [13].

BÖLÜM 3

ADSOPRSİYON VE BOYARMADDE

3.1 Adsorpsiyon

Katı bir maddenin gaz, sıvı ya da çözeltide içerisinde yer alan çözünmüş moleküllerinin bir katı veya sıvı haldeki madde sınır yüzeyinde tutunmasıyla yığılması sürecine adsorpsiyon denilmekte olup bu işlemin gerçekleşme sebebi malzeme sınır yüzeyinde moleküllerin arasında var olan denkleşmemiş kuvvetlerin var olmasıdır. Adsorpsiyon, meydana gelmesi ara yüzeylerde bulunan iki faz arasında gerçekleşir. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan bölgeye adsorbat adı verilirken, adsorplayıcı madde adsorban (adsorbent) şeklinde isimlendirilir [14], [15].

Sulu çözeltilerde meydana gelen adsorpsiyon işlemlerinde katı ve sıvı bölgelerde yer alan maddeler temas içinde bulunurlar. Çözücü ve çözünen maddeyi adsorpslayan adsorplayıcı görevi gören katı maddelerdir. Yalnızca çözünen maddenin adsorplandığı durumlar pozitif adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Fakat bazı şartlarda çözücünün de adsorplanabildiği durumlar söz konusudur. Çözeltinin derişiminin artması çözücünün de adsorplanabildiği durumlarda gerçekleşmektedir. Bu adsorpsiyon türüne de negatif adsorpsiyon denilmektedir [16].

Adsorpsiyon tanımının Du Bois-Reymond ilk defa öne sürse de literatüre alınması Kayser tarafından olmuştur. Bundan sonra, sabit sucaklık değerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonuçlarını yorumlayabilmek amacıyla, gerçekleştirilen çok sayıda araştırma ile deneysel çalışmalar sonucunda izoterm ile izoterm eğrisi tanımlarından yararlanmak gerektiği anlaşılmıştır [17].

3.1.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorbat ile adsorbent arasındaki doğal çekim kuvvetlerine dayanarak, adsorpsiyon 3 farklı şekilde gerçekleşmektedir. Bunlar: Van der Walls etkileşimlerinin olduğu fiziksel adsorpsiyon (fizisoprsiyon), adsorban ile adsorbat arasında bileşim meydana gelmesi sonucu kompleks oluşumunun olduğu kimyasal adsorpsiyon ve elektrostatik etkileşimlerin rol oynadığı iyon değişimi adsorpsiyonudur [14], [18].

3.1.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon türünde, adsorban ve adsorbat arasında zayıf Van der Walls etkişimleri bulunmaktadır. Adsorban ve adsorbat arasındaki bu etkileşimler zayıf oladuğundan fiziksel adsorpsiyon, sistem ısısınında artış sağlanması veya basınç değerlerinin düşürülmesi gibi değişiklikler ile kolay bir şekilde tersinir niteliğe sahip olabilmektedir. Çoğunlukla çok katmanlı bir şekilde sağlanan bu adsorpsiyon türünde, adsorbentin mutlak bir yüzey kısmına geçiş yapan adsorplanan molekülün ara yüzey üzerinde hareketi, serbest ve geçişsel bir duruma sahiptir.

Düşük sıcaklık değerlerinin fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi için yeterli olduğu bilinmektedir. Bu özelliği de fiziksel adsorpsiyonun ideal adsorpsiyon olarak anılmasını sağlamıştır. Fiziksel adsorpsiyon türünde, entalpide küçük derecede ortaya çıkan değişikliklerin gücü moleküllerin aralarında bulunan bağın parçalanmasını sağlayamaz ve bu nedenle molekül yapısını korumaktadır. Sahip olduğu aktivasyon enerjisi de düşüktür.

Ekzotermik bir proses olan fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşme metotu, entropi değerinde meydana gelen azalmalar ve de serbest enerji azalmasıyla ortaya çıkmaktadır [14], [18].

3.1.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon sürecinde adsorbe olan moleküller yüzeye kimyasal bağ kurarak bağlanırlar ve yüzeyde bağ kurulması ile hareketsiz kalırlar. Bunun sonucu olarak adsorbent ile adsorbat arasında kurulan bağın kuvveti oldukça güçlüdür. Kimyasal adsorpsiyondaki tek tabakalı bağlanmaya karşı, fiziksel adsorpsiyondaki bağlanma çok

tabakalıdır. Bundan dolayı kimyasal adsorpsiyonda moleküllerin yüzeyde bağlanabileceği alan bittiğinde adsorpsiyon durmaktadır. Adsorbanın aktif adsorbentlerin merkezine güçlü bağlar ile bağlanması sebebiyle kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonun tersine, yüksek sıcaklık değerlerinde oluşmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon 200-400 kj/mol seviyelerinde yüksek aktivasyon enerjisindedir. Adsorbat ile adsorbentin, bu adsorpsiyon tipinde aralarındaki bağların oldukça güçlü olmasına dayalı olarak bağlar birbirinden zor kopmaktadır ve bu nedenle süreç tersinir değildir. Fakat, yüksek sıcaklık değerlerinde ısıtma ile moleküller birbirinden ayrışabilmektedirler [14], [18].

Kimyasal adsorpsiyon ile fiziksel adsorpsiyon arasındaki temel farklar Çizelge 3.1' de özetlenmektedir [18].

Çizelge 3.1 Kimyasal ile fiziksel adsorpsiyon işlemlerinin farklılıkları [18]

Özellik	**Fiziksel Adsorpsiyon**	**Kimyasal Adsorpsiyon**
Bağlar Arasındaki Etkileşim	Van der Walls Bağları	Kimyasal Bağlar
Adsorpsiyon Entalpisi	Düşük Adsorpsiyon Entalpisi (20-40 kj/mol)	Yüksek Adsorpsiyon Entalpisi (200-400 kj/mol)
Adsorpsiyon Sıcaklığı	Düşük Sıcaklıklarda	Yüksek Sıcaklıklarda
Spesifiklik	Adsorpsiyon Spesifik Değildir	Adsorpsiyon Spesifiktir
Adsorpsiyon Katmanı	Çok Katmanlı Adsorpsiyon	Tek Katmanlı Adsorpsiyon
Tersinirlik	Tersinirdir	Tersinir Değildir

3.1.1.3 İyon Değişimi Adsorpsiyonu

Adsorbat ve adsorbent arasında oluşan elektrostatik çekimler neticesinde ortaya çıkan adsorpsiyondur. İyonlar sahip oldukları yüklere ters yüzey yükleri vasıtasıyla çekilirler ve yüzeyde birikim yaparlar. Adsorbat ve adsorbent arasında olan yük farkı adsorpsiyon miktarıyla doğru orantılı olarak artar [14], [18].

3.1.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işleminde, işlemden daha yüksek verim sağlanması ve daha fazla kapasitede adsorpsiyon meydana gelmesi için işlemde kullanılacak materyallerin uygunluğu ile ortam şartları yüksek öneme sahiptir. Adsorpsiyon işlemine etki eden etmenler, çözünmüş maddenin pH'ı ve sıcaklık değeri, adsorbanın yüzey alanı, polarite, gözenek boyutu, adsorban hidrofilik ya da hidrofobik karakteri, adsorbanın çözünürlüğü ve yapısı, molekülün büyüklüğü, iyon yükü, adsorban ile adsorbatın temas süresi gibi değişkenlerdir. Bu değişkenlerden bazıları aşağıda açıklanmaktadır [19].

3.1.2.1 pH

pH, adsorbent yapısı ve adsorbat iyonlaşmasında rol oynadığından, adsorpsiyon işleminin verimine etki eden en önemli faktörlerden bir tanesidir. Adsorbentin yüzey kısmı, pH değerinin fazla olduğu ortamda negatif haldedir ve bu yüzey kısmında bir adsorbatın adsorpsiyonu daha çok gerçekleşmesi için pozitif yüklü olması gerekmektedir. Aynı şekilde, adsorbentin yüzey kısmı, pH değerinin az olduğu ortamda pozitif haldedir. Bu durumda da adsorpsiyonun daha çok olması için adsorbatın negatif yüke sahip olması gerekmektedir. Üstelik pozitif veya negatif ayırt etmeksizin tüm adsorbat moleküllerinin, iyonlaşarak çözünmesinde de ortamın pH'ı etkilidir. İyonlaşma Kimi maddelerde düşük pH değerinde daha fazla gerçekleşirken, kimilerinde de yüksek pH değerinde daha çok adsorpsiyona sebebiyet verirler [19].

3.1.2.2 Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyon işleminin karakteristiğini belirleyen önemli bir değişkendir. Adsorpsiyon işlemi genel olarak ekzotermik özelliktedir, bu özelliğiyle sıcaklığın azalmasıyla adsorpsiyon işleminin kapasitesi artmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon

işleminde ortaya çıkan ısı miktarları yoğunlaşma ya da kristallenme enerjisi derecesinde iken kimyasal adsorpsiyon işleminde kimyasal tepkime enerjisi derecesindedir [19].

Sıcaklık, adsorplanma denge hali kapasite değerine etki etmektedir. Sıcaklık değerinin yükselmesi ile çözeltinin yoğunluk değeriyle ilişkili olaraktan, adsorban partikülünün sahip olduğu gözenekleri yönünde ve sınır yüzeyinden adsorbat moleküllerinin difüzyon katsayısı yükselmektedir [20].

3.1.2.3 Adsorban Özellikleri

Yüzey alanın sahip olduğu toplam kısmın adsorpsiyon işlemi sağlanacak kısmının büyüklüğü ne kadar fazla olursa, aynı şekilde adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Adsorpsiyon işlemlerinde genellikle tarımsal atıkların, birtakım polimerlerin ve aktif karbonun kullanılmasının sebebi, yüzey yapılarının parçacıklı ve gözenekli olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yapı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmasını sağlamaktadır [19].

Ara yüzeyde meydana gelen bir hadise olan adsorpsiyonun hızı ve verimine adsorban yapısı etki etmektedir. Gerçek sistem ile adsorbanın maksimum kapasitesinin tahmininde, adsorban miktarı ve adsorpsiyon sonucu yüzdesinin mukayese edilmesi bilgi sağlar [21].

3.1.2.4 Adsorplanacak Madde ve Çözücü Özellikleri

Adsorpsiyon sürecinde, hidrofobik yani suda az miktarda çözünen bir yapıya sahip adsorbanlarla çalışıldığında, suda çözünen adsorbatın çözünürlüğüyle adsorpsiyon işlemi ile adsorpsiyon derecesinin ters orantılı olduğu tespit edilmiştir.Çünkü çözücü ile çözünenin arasında var olan bağlar, çözünürlük değerinin yükselmesiyle güçlenmektedirler. Hidrofobik maddelerin, hidrofilik yapıya sahip olan inorganik bileşiklere göre daha öncelikli kullanılmasının sebebi daha fazla adsorplanmalarıdır [19].

Adsorpsiyon hızına etki eden faktörlerden biri de adsorplanacak maddenin molekül büyüklüğünün ne kadar olduğudur. Molekülün hareket edebilme niteliğine etkisi

bulunan molekül ağırlığı, molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Bu niteliğin gözenek difüzyonunda kazandırdığı tesirler önem taşımaktadır. Molekülün sahip olduğu kimyasal yapı, bir maddenin adsorplanma verimini etkiliyor olup düz zincirler dallanmış zincirlere nazaran daha çok adsorpsiyon verimi sağlar [22].

3.1.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbat ve adsorbannın aralarındaki zaman bağlantısını irdeler. Başka bir önemli özelliği ise adsorpsiyon sürecinin hızı üzerinde tesiri olan adsorpsiyon kademelerinin kavranmasında rol almasıdır. Adsorban tarafından çözeltide yer alan adsorbatın adsorplanması süreci dört temel basamaktan oluşur:

- Adsorbatın difüzlendiği kısım, adsorbanı çevreleyen film tabakası sınırına doğru olan kısımdır. Adsorpsiyon mekanizmalarında bir hareketlilik karıştırma bulunduğundan bu ilk aşama genel olarak elimine edilmektedir.
- Adsorbat film tabakasına ulaştığında, durgun bölümden geçip adsorban yapısında bulunan porlarına ilerlemesiyle difüze olmaktadır. Bu işlem *sınır tabakası difüzyonu* olarak adlandırılmaktadır.
- Adsorbat adsorbanın porlarına girdikten sonra adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği yüzeyin iç kısımlarına doğru difüze olması işlemi *parçacık içi difüzyon* olarak adlandırılmaktadır.
- Son olarak adsorbatın adsorban yüzeyine tutunması gerçekleşir ve adsorpsiyon meydana gelmiş olur ve *sorpsiyon* olarak adlandırılmaktadır [19].

Adsorpsiyonda, birim adsorban tarafından adsorplanan adsorbat niceliği belirli bir düzeye kadar yükselmektedir. Bu düzeye gelinene kadarki süreçte, adsorban belirli birtakım değişkenler sayesinde adsorplayabileceği kısmı adsorplamıştır. Yani adsorpsiyon, denge konsantrasyonu ismi verilen noktaya ulaşmıştır. Adsorpsiyonun alıkonma vakti ile hız değişkenleri bu noktanın saptanması ile hesaplanır. Adsorpsiyon kinetiği modellenmesinin esas amacı katkı yapan mekanizmanın çeşidini kavramaktır ve bu amaçla çokça denklik üretilmiştir. Genellikle kullanımı yapılan eşitlikler aşağıda verilmektedir.

3.1.3.1 Birinci Mertebe Kinetik Model

Bu model, t=0'dan t=t'ye ve C_t=C_{to}'dan C_t=C_t'ye sınır şartlarında birinci mertebe hız eşitliğinin (Eşitlik 3.1) integrasyonuyla ortaya çıkarılmaktadır.

$$dC_t/_{dt} = -k_1 C_t \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1)'in integrasyonuyla Eşitlik (3.2) ortaya çıkmaktadır.

$C_t = C_0 \exp(-k_1 * t)$ (3.2)

Eşitlikte geçen C_t t anında adsorbat konsantrasayonu (mg/l), $k_1$birinci derece hız sabiti (dak^{-1})' dir [23].

Eşitlik (3.2)'nin doğrusal formu Eşitlik (3.3)'de gösterilmiştir.

$$\ln\left(C_t/_{C_0}\right) = -k_1 * t \quad (3.3)$$

Eşitlik (3.3) kapsamında $\ln(C_t/C_0)$'e karşı t değerleriyle grafik oluşturulduğunda, ortaya çıkan doğrunun eğimi birinci derece hız sabiti olan k_1 (dak^{-1})'i verecektir [23].

3.1.3.2 İkinci Mertebe Kinetik Model

İkinci mertebe kinetik model t=0'dan t=t'ye ve C_t=0'dan C_t=C_t'ye sınır şartlarında, ikinci mertebe hız eşitliğinin (Eşitlik 3.4) inteagrasyonuyla ortaya çıkarılmaktadır:

$$dC_t/_{dt} = -k_2 C_t^2 \quad (3.4)$$

Bu eşitliğin integrasyonu neticesinde:

$$1/_{C_t} = 1/_{C_0} + k_2 * t \quad (3.5)$$

Eşitlikte geçen k_2 ikinci derece hız sabiti (dak^{-1}), C_0 başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonu (mg/l), C_t t anındaki adsorbat konsantrasayonu (mg/l)'dur.

Eşitlik (3.5) kapsamında$1/C_t$'ye karşı t değerleriyle grafik çizildiğinde, ortaya çıkan doğrunun eğimi k_2'yi, kesim noktası $1/C_o$ verecektir [23].

3.1.3.3 Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Model

Lagergren'ın ortaya çıkardığı bu modelde adsorpsiyon sürecinin sahip olduğu hız değerinin birinci mertebede bulunduğu dikkate alınmıştır Adsorpsiyonun kapasite değerinin zamana bağlı değişimi ile denge anındaki adsorbanın birim ağırlık bazında adsorplayabildiği madde miktarı adsorpsiyon hızıyla bağlantılı olduğu belirtilmiştir [23].

Yalancı birinci mertebe kinetik modele ait esas hız eşitliği Eşitlik (3.6)'da göterilmektedir:

$$dq_t/_{dt} = -k_1 * (q_e - q_t) \quad (3.6)$$

q_e : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : t anındaki adsorsiyon kapasitesi (mg/g)

k_1 : Yalancı birinci mertebe adsorpsiyon sabiti (dak^{-1})

t : Zaman (dk) 'dır.

Bu eşitlik t=0'dan t=t'ye ve q_t=0'dan q_t=q_t'ye sınır değerleri için integrasyonuyla Eşitlik (3.7) ya da lineer biçimde Eşitlik (3.8) ortaya çıkmaktadır:

$$q_t = q_e * (1 - e^{-kt}) \quad (3.7)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(k/_{2.303}\right) * t \quad (3.8)$$

Eşitlik (3.8) için log(q_e–q_t) değerine karşılık t değerleri ile grafik çizildiğinde eğimi $k/2.303$ değeri olan ve kesim noktası log(q_e) değerini veren doğru ortaya çıkar [23].

3.1.3.4 Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model

Bu kinetik model çeşidi, Yuh-Shan Ho tarafından geliştirilen bir modeldir. Adsorpsiyon hızının ikinci mertebe olduğu göz önünde tutulmuştur. Adsorpsiyon hızı adsorpsiyon kapasitesinin zamanın etkisiyle değişmesi ve denge durumunda adsorbanın birim ağırlık başı adsorplayabildiği madde niceliğine bağlanmıştır [24].

Yalancı ikinci mertebe kinetik modelin temel hız eşitliği Eşitlik (3.9)' da verilmiştir.

$$dq_t/_{dt} = -k_2 * (q_e - q_t)^2 \quad (3.9)$$

Bu eşitikte, q_e denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), q_t t anındaki adsorsiyon kapasitesi (mg/g), k_2, yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon sabitini (dak^{-1}) temsil etmektedir [23].

Bu eşitlik t=0' dan t=t' ye ve de q_t=0' dan q_t=q_t' ye sınır nicelikleri için integrasyonu yapılıp, lineer hale dönüştürüldüğünde Eşitlik (3.10) ortaya çıkarılmaktadır:

$$t/q_t = \left(1/k_2 * q_2^2\right) + \left(1/q_2\right) * t \quad (3.10)$$

3.1.3.5 Elovich Kinetik Modeli

Elovich denklemi belirli bir adsorpsiyon mekanizması sağlamazken, adsorpsiyon işleminin doğası hakkında bilgi verir. Deneysel veriler bu denkleme uyuyorsa, adsorpsiyon işlemi kimyasal bir yapıya sahiptir [25].

Elovich denkliği katı yüzeyin enerjik şekilde heterojen yapıda bulunduğu ve düşük enerjiye sahip yüzey sahasında ne desorpsiyon ne de adsorbatların kendi aralarındaki karşılıklı etkilerin adsorpsiyon kinetiğine etki edeceği kabullerini yapmaktadır [26]. Model eşitliği Eşitlik (3.11)' de verilmektedir.

$$dq_t/dt = a * e^{-\beta q_t} \quad (3.11)$$

Eşitlik (3.11), t=0' dan t=t' ye ve q_t=0' dan q_t=q_t' ye sınır değerlerine göre integrasyon yapıldığındaEşitlik (3.12) ortaya çıkarılmaktadır.

$$q_t = 1/\beta * \ln(\alpha\beta) + 1/\beta * \ln(t) \quad (3.12)$$

Bu eşitlikte yer alan:

q_t : t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

α : Başlangıç anındaki adsorpsiyon hızı (mg/g*dak)

β : Yüzey kaplama derecesi ve adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ile ilgili sabit (g/mg)' tir [24].

Eşitlik (3.12) kapsamında q_t' ye karşılık ln(t) grafiği oluşturulduğunda meydana gelen doğrunun eğimi (1/β)*ln(αβ) ve kesim noktası 1/β değerini ortaya çıkarır [24].

3.1.3.6 Partikül içi Difüzyon Modeli

Parçacık içi difüzyon modeli, adsorpsiyon sürecinde adsorbatın tepe fazdan gözeneğe sahip adsorban üstüne olan difüzyonu modellemek için oluşturulmuştur. Bu modelde çoğunlukla sıvı fazda bulunan adsorbat konsantrasyonuyla parçacık içi difüzyon doğru orantılı olarak artış göstermektedir [26]. Parçacık içi difüzyon modeli denklemi Eşitlik (3.13)' de verilmiştir.

$$q_t = k_p * t^{0.5} + c \quad (3.13)$$

q_t : herhangi bir t anında birim adsorbe edilmiş adsorbat miktarı (mg/g)

k_p : Parçacık içi difüzyon hız sabiti ($mg*g^{-1}*dak^{-2}$)

c: Adsorban ile adsorbat arasında meydana gelen tabakanın kalınlığı için bilgi veren sabit (mg/g) [24].

3.1.4 Adsorpsiyon İzoterm Çeşitleri

Adsorpsiyon işleminin maliyetinin daha düşük hale getirmek ve daha yüksek verim sağlamak amacıyla adsorpsiyon yapısının kavranmalıdır. Adsorpsiyon izotermlerinin elde edilmesinde izlenen yol; birbiriyle aynı olmayan konsantrasyon miktarlarındaki adsorbatlar ile sabit sıcaklık değerinde belirli tutardaki adsorbenti dengeye getirilmesini sağlanmasıdır. Aynı zamanda izotermlerin ortaya çıkarılmasında birbiriyle aynı olmayan konsantrasyon miktarlarındaki adsorbentleri ile belirli nicelikteki adsorbatı dengeye eriştirerek sağlanmasıdır. İzoterm tasarımlarından Langmuir, Freundlich ve BET izoterm tasarımları en sık kullanılan ve verim alınan izoterm tasarımlarıdır [27].

3.1.4.1 BET İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller'ın geliştirdiği BET izotermi, adsorbat yüzeyinde oluşan tabaka sayısının birden daha çok ve oluşan tüm tabakaların Langmuir modelinde meydana gelen tek tabaka olduğu farz edilmektedir. Bu izotermde adsorbanun yüzeyinin birden fazla tabakalı yapı meydana gelmesinin ardından sadece bir tabaka ile

kaplandığı ve iki tabaka için de adsorpsiyon denge noktasına ulaşılmasının adsorpsiyon işleminin dengeye noktasına gelmiş olduğunda gerçekleştiği kabulleri yapılmıştır [15].

BET izoterm modeli denkliği Eşitlik (3.14)' de gösterilmektedir:

$$C_e/q_e(1-C_e) = 1/q_{max}K_B + (K_B-1)C_e/q_{max}K_B \quad (3.14)$$

Eşitlik (3.14)' de;

C_e: Adsorpsiyon çözeltisinin denge konsantrasyonu (mg/L)

q_e: Denge anında birim ağırlıkta adsorban başına adsorplanan madde miktarını (mg/g)

K_b: BET izoterm sabitini (L/mol)

temsil etmektedir [15].

Eşitlik (3.14) için, C_e'ye karşı $C_e/q_e*(1-C_e)$ çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden K_b ve kesim noktasından q_{max} sonuçları hesap edilir.

3.1.4.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Bu izotermde, adsorbanın yüzey kısmında adsorbatın bağlanacağı aktif merkezlerin var olduğunu aynı zamanda tüm adsorbat moleküllerinin ayrı ayrı yalnızca bir aktif noktaya adsorbe olacağını varsaymaktadır. Bu koşullar altında, adsorban yüzey kısmında adsorbat moleküllerinin tek bir molekül kalınlığında tabaka meydana getirmektedir [27]. Bu izoterm açıklanırken, adsorbanın yüzey kısmının homojen olduğu, adsorban yüzeyindeki aynı adsorpsiyon aktivitesi olan aktif noktalar bulundurduğu, adsorpsiyon işleminin en başından işlem sonuna kadar tamamnın aynı mekanizmada gerçekleştiği ve adsorplanan maddelerin birbirinden farkı olmayan yapılara sahip olduğu kabul edilir. Aynı zamanda adsorban yüzey bölümüne adsorplanmış moleküllerin kendi aralarında hiçbir etkileşimi ve ilişkisi bulunmamaktadır. Buna paralel olarak adsorpsiyon hızı üzerinde birim yüzey kısmında adsorbe olmuş adsorbat niceliğinin tesiri bulunmamaktadır.Yapılan kabuller arasında, adsorpsiyon tabakasının oluşumunun tek tabakalı şekilde oluşu ve adsorbanın yüzey kısmına adsorplanan moleküllerin doygun halde bir tabaka meydana getirdiği zamandaki adsorpsiyon maksimum adsorpsiyon olarak değerlendirilmesi de yer almaktadır.

Bu yapılan kabuller göz önüne alındığında Langmuir izotermine ait aşağıdaki Eşitlik (3.15) ortaya çıkartılmıştır.

$$C_e/q_e = 1/K_L + \alpha_L/K_L * Ce \quad (3.15)$$

Eşitlik (3.15)' de, C_e adsorpsiyon çözeltisi denge konsantrasyonunu (mg/L), q_e denge anındaki birim ağırlıkta adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), α_L adsorpsiyon enerjisiyle bağlantılı olan Langmuir izoterm sabiti (L/mg) ve K_L adsorpsiyon kapasitesine bağlı olan adsorbanın Langmuir izoterm sabitini (L/mg) temsil edilmektedir.

Eşitlik (3.15) lineer forma dönüştürüldüğünde Eşitlik (3.17) meydana gelmektedir:

$$q_{max} = K_L/\alpha_L \quad (3.16)$$

$$1/q_e = 1/q_m + 1/q_m K_L C_e \quad (3.17)$$

Denklik (3.17) için $1/q_e$'ye karşılık olarak $1/C_e$ grafiği oluşturulduğunda sağlanan doğrunun eğim değeri $1/q_m K_L$ ve kesim noktası ise $1/q_m$ değerini ortaya koyar. Adsorpsiyonun homojen tek bir takalı olması Langmuir adsorpsiyon izotermi içinedinilen kabullerden olduğu içi, bu izotermine tek tabakalı ancak heterojen adsorpsiyon düzenlerinde denge halini kesin bir şekilde açıklayamamaktadır. Langmuir izoterminin denge hali Eşitlik (3.18)'de verilen boyutsuz dağılma sabitinin (R_L) hesap edilmesiyle açıklanmakta olup; uygunluk halinin sağlandığı, dağılma sabitinin 0 ve 1 aralığında değerlere sahip olmasıyla gösterilmektedir (Çizelge 3.2).

$$R_L = 1/(1 + \alpha_L * C_o) \quad (3.18)$$

Eşitlik (3.18)'de; α_L Langmuir sabitini (L/mg), C_0 maddenin çözeltideki halinin başlangıç konsantrasayonunu (mg/L) temsil etmektedir [19].

Çizelge 3.2 Dağılma sabiti R_L nicelikleri ve izoterm tipleri [19]

R_L (Dağılma Sabiti)	**İzoterm Tipi**
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

3.1.4.3 Temkin İzotermi

Temkin ve Pyzhev'in 1940 senesinde ortaya koydukları çalışmada, adsorbat ve adsorbanın aralarındaki ilişkiler, bu ilişki ve etkiler nedeniyle adsorbanın tabakasında yer alan bütün adsorbat moleküllerinin adsorpsiyon ısı değeriyle, adsorban yüzeyinin kaplanmasıyla zıt orantılı olarak değişeceği ileri sürülmüştür. Bu izoterm modeli Eşitlik (3.19)'da gösterilmiştir [28], [24].

$$q_e = \left(R * T/_b\right) * \ln(A * C_d) \tag{3.19}$$

Eşitlik (3.19)'da;

q_e: Dengedeki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

C_e: Adsorpsiyon çözeltisinin denge anı konsantrasyonunu (mg/L),

b: Temkin izoterm sabiti (dm^3/mg),

A: Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g),

R: Gaz sabiti (J/mol*K),

T: Sıcaklığı (K),

temsil etmektedir.

Eşitlik (3.19)' un lineer hale dönüşmüş hali olarak Eşitlik (3.20) sağlanır.

$$q_e = \left(R * T/_b\right) * \ln(A) + \left(R * T/_b\right) * \ln(C_e) \tag{3.20}$$

Eşitlik (3.20) için, qe'ye karşılık ln(C_e) çizildiği zaman eğimi (R*T/b)'yi ve kesim noktası (R*T/b)*ln(A)'ı veren doğru ortaya çıkmakta ve bu izoterm türünün sabiti b ve denge anı bağlanma sabiti A'nın hesabı yapılabilmektedir [28], [24].

3.1.4.4 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izoterm modelinde adsorban yüzey kısmında değişik adsorpsiyon noktaları yer almakda olup bunların heterojen bir biçimde dağılım sağladığı kabulu yapılmıştır. Bu izoterm modelinin denkliği Eşitlik (3.21)' de gösterilmektedir [27], [15].

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \tag{3.21}$$

Eşitlik (3.21)'de;

q_e: Denge anında birim ağırlık başına adsorban başına adsorplanan madde niceliğini (mg/g)

C_e: Adsorpsiyon çözeltisinin denge konsantrasyonunu (mg/L)

K_F: Freundlich sabitini ($mg^{1-1/n}\ L^{1/n}\ g^{-1}$)

n: Adsorpsiyon yoğunluğunu veren Freundlich sabitini

temsil etmektedir.

Eşitlik (3.21) lineer hale dönüştürüldüğünde Eşitlik (3.22) ortaya çıkmaktadır:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + (1/n) * \ln(C_e) \tag{3.22}$$

Eşitlik (3.22) kapsamında ln(C_e)'ye karşılık ln(q_e) çizilen grafikte 1/n eğimi ve ln(K_F) kesim noktasını veren bir doğru ortaya çıkmakta ve Freundlich sabitleri n ve K_F'nin hesabı yapılabilmektedir [27], [15].

3.2 Boyar Madde

Doğal renkler tüm çevremizde yer alır. Dünyada, gökyüzünde, denizde, kuşlarda ve bitki örtüsünde, örnek olarak ağaçlar, yapraklar, çimen ve çiçeklerde bulunmaktadır. Bu renkler doğal yaşamda, örneğin cazibe kaynakları ve kamuflajla bağlantılı olarak savunma mekanizmaları gibi büyük roller oynayabilirler. Bitki pigmentleri, bilhassa

klorofil, baskın doğal yeşil pigment, bitkilerin fotosentezi için yaşamsal bir role sahiptir, bundan dolayı varoluşumuzda yaşamsal bir rol oynar.

Maddelerin yüzeyinin çevredeki etkilerden korunması veya hoş görüntü elde edilmesi amacıyla bir biçime dönüştürülmesini sağlayan maddelere boya adı verilir. Boya ile boyar madde tanımlarının arasındaki fark, günlük konuşma dilinde karıştırılıyor olmasına rağmen aynı anlamı taşımaz. Boyalar çoğunlukla anorganiktirler fakat organik yapıda bulunan boya çeşitleri de bulunmaktadır. Boyalar, fırça ya da uzaktan püskürtülerek uygulanmasıyla yüzeyin renk kazanmasını sağlarlar. Ancak bu renklenme, cisim yüzeyinde bir katman oluşturur ve herhangi bir darbe veya kazımayla yüzeydeki boya parça parça ayrılabilir [29].

Boyar maddelerin ayırt edilip gruplar ayrılması, 400 nm ve 700 nm aralığında ışığın adsorbe edilmesiyle gerçekleştirilir. Boyar maddeler birbirinden oldukça değişik yapılarda bulunan ve oldukça farklı nedenlerle değerlendirilirler ve bunlara bağlı olarak farklı gruplandırılmaları vardır. Yapılarına göre gruplara ayrıldıklarında organik ve inorganik şeklimde iki farklı grup oluşmaktadır. Renklendiriciler pigmentler ve boyarmaddeler olarak gruplandırılırlar. Renklendiricilerden pigmentlerin çözünmesi sulu platformlarda gerçekleşmez. Bunun aksine boyarmaddelerin çözünümü sulu ortamlarda bütünüyle gerçekleşir. Bu özellikleriyle tekstil ve saç maddeleri benzeri oldukça fazla maddede değerlendirilebilirler [20].

Görünebilen spektrum kısmında meydana gelecek adsorpsiyon için bileşik çift bağların yer almasının ihtiyacı, çift bağlarda yer alan elektronların zor olmadan aktif hale gelmeleri nedeniyle gereklidir. Sentetik boya maddelerinin büyük kısmında çift bağa sahip olan moleküller nezninde aromatik yapıda çekirdekler olan naftalin, benzen gibi yer almaktadır. Bu molekülerin tek başlarına renksiz tipte görünmesinin nedeni mor ötesi ışıkların absorbe etmesiyle aktif hale getirmesidir. Bunları renksiz olarak görmeyen, yakın ultraviyole ışıklarını görme yetisine sahip böceklerdir [17].

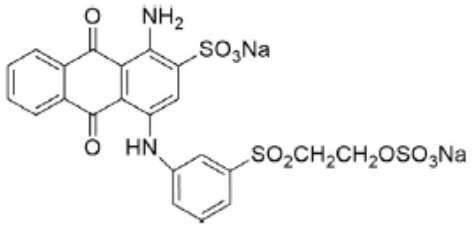
Boyalar, boyaya renk kazandıran kromofor grup ile boyaların kumaşla bağ kurmasunda görevli olan fonksiyonel grup olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadır [1]. Normal şartlarda ve genellikle renge sahip olmayan tüm hidrokarbonların renkli hale dönüşebilmesi için, kromofor olarak isimlendirilen gruplarla bağlandığında renkli bir hal

elde edilmektedir. Kromojen olarak isimlendirilen, hidrokarbonların kromofor bağlanmış hallerinin, bütünüyle boyar madde niteliğine sahip olması için oksokrom olarak adlandırılan farklı bir grup mollekül ile bağlanması gerekmektedir. Oksokrom grupları aynı zamanda, renk miktarı ile denkliliğini fazlalaştırmaktadır. Ayrıca, çoğunlukla tekstil endüstrisinde kullanılan ve boyaların kumaşla bağ kurmasında etkili olan çözündürücü madde grupları boyar maddelerin çözünmesini elde etmek için kullanılmaktadır [17].

Reaktif yapıdaki boya türleri elyaflarda kullanılacak selülozik endüstriyel grupta boyalardan en niteliklisi olması için gittikçe önemi artmıştır. Son yıllarda göze çarpan bir eğilim, sentetik liflerin payında bir artışa eşlik eden, dünya çapında üretilen pamuktan elde edilen tekstil ürünlerinin oranının kademeli olarak gerilemesi olmuştur. Nitekim, yirmi birinci yüzyılın ilk on yılında, dünya genelinde poliester üretimi pamuğun üzerinde kalmıştır. Yine de, selüloz için reaktif boyaların üretimi, azoik, kükürt ve doğrudan boyalar gibi diğer boya sınıflarının pahasına pazar payını kazandıkları için artmaya devam etti ve bu eğilimin devam etmesi beklenmektedir [29].

3.2.1 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi

Remazol parlak mavi olarak da adlandırılan reaktif mavi 19 boyar maddesi en kararlı yapıda aynı zamanda yüksek dirence sahip boya çeşitlerindendir. Reaktif mavi 19 boyar maddesi, endüstriyel alanda kullanmı olan binlerce çeşitli boyar maddelerden biri olup anyonik bir şekilde suda çözünme özelliği gösteren antrakinon reaktif mavinin koyu tonlarına sahip bir boyar maddedir. Reaktif mavi 19 boyar maddesinin kullanılmasıyla selülozik nitelikteki liflerin renk kazanması sağlanmaktadır [30]. Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin kimyası yapısal olarak şekil 3.1'de gösterilmektedir.



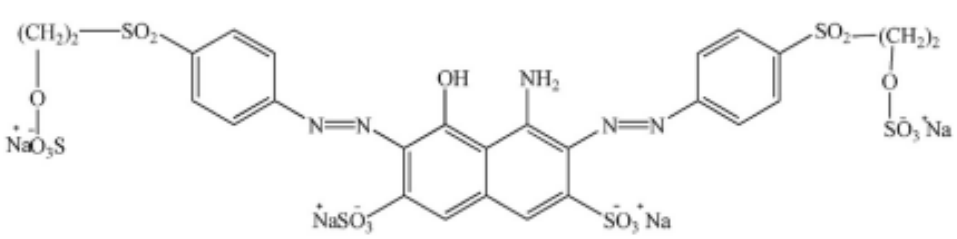
Şekil 3.1 Reaktif Mavi 19 boyar maddesi kimyasal yapı olarak gösterilişi [30]

3.2.2 Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi

Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi, boyama endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan sentetik reaktif boyalardan bir tanesidir. Bu boya tipi suda fazla oranda çözünme yaşar ve boya ile elyaf arasında kovalent bağlar oluşturma özelliğine sahiptir. Reaktif Siyah 5, fiber ile kovalent bir bağ oluşturur ve azo, antrakinon, triarilmetan, ftalosiyanin, formazan, oksazin gibi kromoforik gruplar içerir [31].

Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi, en yaygın olarak alan yün, pamuk, naylon ve diğer selülozik elyafların boyanmasında alanında kullanılmaktadırlar [32].

Reaktif Siyah 5 boyar maddesinin kimyası yapısal olarak şekil 3.2' de gösterilmektedir.



Şekil 3.2 Reaktif Siyah 5 boyar maddesi kimyasal yapı olarak gösterilişi [31]

BÖLÜM 4

DENEYSEL TASARIM

Sanayi alanında ve akademik çalışmalar geliştirilen mühendislik, araştırma ve yükseltme denemelerinde hedeflenen en büyük unsur yaratılan sistemden ya da yükseltilmesi arzulanan bitmiş üründen en yüksek verimliliğin sağlanması buna ek olarak ve bu bitmiş ürünle en yüksek performans değerine ulaşmaktır. Yapılan denemelerde ulaşılması istenen en yüksek verim değerinin ve performans değerinin ortaya konması amacıyla ilk olarak verim değeri ve alınacak performans değerini etkileyen niteliklerin ile bu nitelikleri etkileyen değişkenlerin bulunması ve ortaya konması gerekmektedir. Belirlenen parametrelerin performans üzerindeki etkilerinin tespiti ve bu parametrelerin en uygun kombinasyonlarının bulunması için deneyler yapılmaktadır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen performans sonuçları üzerinde değerlendirmeler yapılarak optimum şartlar belirlenmektedir. Bu yaklaşımda, yapılan deneyler sisteme sorulan soru; deney sonuçları da sistemin verdiği cevaplar olarak örneklendirilebilir. Bu konuda önemli olan nokta, sistemden doğru cevabın alınabilmesi için sisteme doğru soruların sorulması gerektiğidir.

Yapılan deneysel çalışmalardan sağlanan verilere tüm değişkenlerinin ayrı ayrı tesirinin saptanması ve her değişkenin sistemin etkinliğine yaptıkları tesirlerin ayrı ayrı saptanması gerekmektedir. Fakat, bu bakış açısından sistemi etkileyen değişkenlerin birbirleriyle olan bağlantıları göz önüne alınmaması neticesinde, farklı değişkenlerin, ortaya çıkan sonuç değerine ayrı ayrı ettiği tesir aldatıcı olacaktır.Ancak bu aldatıcı tesirin yaşanmaması adına yapılması müsait tüm kombinasyonlarının gerçekleştirilmesi de maliyet ve vakit açısından büyük kayıplara sebep olacaktır. Aynı zamanda, ortaya

konana tüm deneyler belirsizlik ve de hata oranına sahip olduğundan, ortaya çıkan sonuçlar da en uygun istatistiksel metotlarla analizi edilmelidir [4].

4.1 Deneysel Tasarım Metotlarının Kullanım Alanları

Üretim sağlanan ya da spesifik bir işlem etrafında işlem yapılan bütün alanlarda deneysel tasarım metotları kullanılmaktadır. Bir işlem veya sürecin geliştirilirken, kalitesi yükseltilirken veya kalitesel sorunların ortadan kaldırılmasında, yüksek sayıda değişkenin yer aldığı araştırma ve geliştirme denemelerinde kullanılan en etkili araç türlerindendir [33].

Mühendislik dizaynlarının gerçekleştirilmesi için çok önemli bir rol oynayan deneysel tasarım metotlarının uygulanmasının nedenlerinden bazıları:

- Ana tasarım kriterlerinin irdelenmesi ve öneminin ölçülmesi,
- Dizaynda farklı seçenek olarak değerlendirilecek materyallerin öneminin ölçülmesi,
- Farklı çalışma şartları içinde sürecin meydana gelmesi ve sonuca ulaşılmasına sebep olacak en elverişli değişkenlerin belirlenmesi,
- Meydana getirilecek süreç için seçilen değişkenlerin optimizasyonlarının sağlanmasını içermektedir [34].

Deneysel tasarımı metotları, meydana gelmiş bir sorunu çözmek için ve geliştirilmesi ve iyileştirilmesi amaçlanan sistemde; ortaya çıkan değişimlerin neden olduğunu incelemeyi, bu değişimleri en aza indirmeye, böylelikle meydana gelen değişikliklerin en az düzeyde etki ettiği bir sistem oluşturmasını sağlamayı amaçlamaktadır. Gerçekleştirilen deneysel tasarımın bir diğer avantajı da, iyileştirilmesi arzulanan süreç için sistemin sonucunda rol oynayan tüm etkenler dikkate alındığı için etken seviyelerinde çok az değişiklik yapıldığında da sonuca etkisinin fazla olabilmesidir [33].

4.2 Deneysel Tasarım İlkeleri ve Stratejisi

Deneysel tasarım gerçekleştirilirken dikkate alınan rassallaştırma, tekrarlama ve bloklama olarak üç temel ilke vardır.

4.2.1 Deneysel Tasarım Prensipleri

4.2.1.1 Rassallaştırma

Çevrede gerçekleşen değişimlerin belirlenen bir plan ve belirli bir kural dahilinde olmaksızın tesadüfü şekilde ortaya çıkması rassallık olarak isimlendirilir. Deneysel tasarımı kavramını ortaya çıkaran kişi olarak kabul edilen Ronald A. Fischer, buna ek olarak rassallığın deneysel tasarımda kullanılması ve bunun önemini vurgulayan kişidir. Deneysel tasarımlar için rassallaştırma ilkesinin temelinde bağımlı olmayan değişken kademelerinin tüm birbirinden değişik deney adına rassal şekilde verilmesi yatmaktadır. Yüksek nicelikte olan bağımsız değişkenlerin seçilmesinde deneylere atama sıralarının rassal bir şekilde seçilmesi önem taşımaktadır. Rassallaştırma, deney sonunda elde edilen verilerin analizi hakkına şüphelerin ortadan kaldırılmasına yardım eder ve tasarımlarda istatistiğin kullanılması konusunda gerçekleştirilmesi gereken ilkelerdendir [33].

4.2.1.2 Tekrarlama

Yapılan deneysel çalışmalarda üst düzey önem taşıyan noktalardan biri, ortaya çıkan sonuç ile ölçümü yapılan değerlerin doğruluğudur. Yapılan deneyler esnasında meydana gelebilecek tutarsızlıklar ile çakışmalar yüzünden meydana gelen hatalar, sonuçların doğruluğunu etkileyen en kritik etkenlerdir. Hataların sebebiyet vereceği değişikliklerin farkına varılması ile yapılan çalışmaların güvenilirlilik derecesi ve kesinlik derecesinin yüksek çıkması amacıyla, gerçekleştirilen deneysel çalışmaların iki kez ya da ikiden daha çok kez tekrar yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Tekrarlama prensibinin önemli ve ana özellikleri, araştırmaları gerçekleştiren kişilere deney kaynaklı hataların ortadan kaldırılmasında destek çıkması ve daha kesin sonuçlar verilmesini sağlamasıdır. Deneysel çalışma için en elverişli tekrarlama sayısı, deneyler yapılmaya başlanmadan önce bulunması uygundur. Aynı zamanda maliyet açısından, aynı değerlerde gerçekleştirilen tekrar çalışmalarının, istatistiksel açıdan anlamlı olmasını kesinleştiren deney miktarından fazla olmamalıdır [33].

4.2.1.3 Bloklama

Deneysel tasarım prensiplerinden bloklamanın amacı birbirine benzeyen deneysel öğelerin gruplara ayrılmasıyla, yapılan deneylerin hassasiyetinin fazlalaştırılmasıdır. Homojen bir biçimde veya değişik tesirleri soruşturmak amacıyla heterojen bir biçimde anlamlı değişik niteliklerine göre gruplara ayrılabilirler. Bu yolla gerçekleştirilen deneylerden ortaya çıkan sonuçlardaki farklılık, tüm bloklardaki faktör tesirlerinin değişkenliğini açığa çıkarmaktadır. Bloklama ile sonuç alınamamasıyla ve sistemin sonuçlarını etkileyen faktörlerin tesiri minimuma indirilmektedir. Öte yandan, deneylerin hassasiyet seviyelerinin yükseltilmesi için, faktör ve faktör seviyelerinin tüm bloklardaki birimlerin tümüne rassal şekilde atanması ve buna bağlı olarak her bir blok arasında bulunan değişkenliğin deney kaynaklı hatadan arındırılmasıyla sağlanmaktadır [33].

BÖLÜM 5

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Günümüzde insan ve diğer canlı türlerinin yaşamını ve sağlığını tehdit eden zararlı etkilere sebebiyet verdikleri için atık suların ve özellikle tekstil atık sularının üzerinde gerçekleştirilen bilimsel araştırmalar bu amaçla giderek artmaktadır. Literatür araştırmasında, adsorban görevi gören mali değeri az olan ve kolay kullanılabilir kaynakların boyar maddelerin uzaklaştırılmasında uygulanmaları araştırılmıştır. Bu bölümde tekstil boyalarının türlü adsorbentler tarafından tekstil boyalarının neden olduğu kirliliğin adsorpsiyon yönetmiyle atık sulardan giderimini değerlendiren birtakım çalışmalar özetlenmiştir.

Chaari ve arkadaşlarının 2019'da yaptıkları çalışmada, güçlü ve ekonomik bir adsorban olan simektit bakımından zengin doğal killer yararlanarak anyonik (Asit Kahverengi 75) ve katyonik (Temel Sarı 28) boyalarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. En yüksek adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir modeli kullanılarak değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlara göre pH değişkeni ile Temel Sarı 28'in temel aralıkta yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi ve Asit Kahverengi 75'in asidik aralığında yüksek adsorpsiyonu etkisi gözlenmiştir. Likit kristal killerin fiyat ve ulaşılabilirlik açısından adsorpsiyon işleminde etkili ve avantajlı bir model olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda arıtma veya kimyasal herhangi bir değişiklik yapılmaksızın gerçekleştirilebilir olması da muamelenin maliyet için yararlı bir madde olduğunu göstermektedir. Smektitik killerin, fiyat ve bulunabilirlik açısından avantajlı bir adsorban olmaları, arıtma işlemi veya kimyasal modifikasyonlar olmadan kullanılmaları Temel Sarı'nın giderilmesinde kullanılmaları ve bunun da ekonomik açıdan

faydalıolmasıyla Asit Kahverengi 75 alternatif bir içerik niteliğinde değerlendirilebileceğini göstermiştir [35].

Bulgariu ve arkadaşlarının 2019'da yaptıkları çalışmada, atık suların iyileştirilmesi uygulamalarıyla, ham veya modifiyelenmiş yaprak esaslı maddelerin atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında bir adsorban olarak kullanılmasına odaklanmışlardır. Yapılan çalışmanın sonunda yaprak bazlı adsorbanlar kullanılarak iyi temizleme yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir. Yaprak esaslı maddelerin düşük maliyetli oluşu, neredeyse dünyanın tüm bölgelerinde ulaşılabilir oluşu, hazırlanması için sadece birkaç aşama gerektirmesi veya çoğu durumda başka bir işlem gerektirmemesiyle birlikte güçlü birer adsorban oldukları gözlenmiştir [36].

Mohebali ve arkadaşlarının 2019'da yaptıkları çalışmada, asitle modifiye edilmiş kereviz kalıntısı ilk kez bir organik kirletici olan Kongo kırmızısının sulu çözeltilerden çıkarılması için adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorban dozaj, temas süresi, pH, sıcaklık ve ilk boya konsantrasyonu gibi Kongo kırmızısının adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiştir. İzoterm, kinetik ve termodinamik incelemeler detaylı olarak yapılmıştır. Denge verileri, boya iyonlarının adsorbanlar yüzeyi üzerindeki tek tabakalı kapsamını doğrulayan Langmuir izotermine iyi bir şekilde yerleştirilmiştir. Tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri oldukça yüksek olan, düşük maliyetli kereviz kalıntısının verimli bir adsorban olarak değerlendirilebileceğini kanıtlamıştır [37].

Oussalah ve arkadaşlarının 2019'da yaptıkları çalışmada, Metilen Mavisi (MB) ve Congo Red (CR)'in sulu çözeltide adsorpsiyonu Cezayir bentonit ve ek olarak aljinat ve aljinat / bentonit kullanılarak incelenmiştir. Ekstrüzyon metodu kullanılarak, yeni hibrid boncuklar doğal bentonit ve aljinattan hazırlanmıştır. Metilen Mavisi adsorpsiyonunun, kompozitlerde kil fraksiyonunun azalması ile arttığı, Congo Red'in adsorpsiyonunun kil fraksiyonunun artmasıyla arttığı saptanmıştır. Adsorbanlar, 77 Kelvin'de Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden Fourier transforme edilmiş kızılötesi spektroskopi, X-ışını kırınımı, Brunauer-Emmett-Teller yöntemi (BET) ve sıfır yük noktası ile karakterize edilmiştir. Farklı kil aljinat oranları ile MB ve CR kinetiği, sahte sekonder modelini takip etmiş ve Langmuir modeli deneysel verilere daha iyi uyum sağlamıştır. MB adsorpsiyonu endotermik, CR adsorpsiyonu ekzotermik olduğu

anlaşılmıştır. Boyalarıın yüksek oranda uzaklaştırıldığı görülmüştür. Hibrit aljinat-bentonit kompozitler, çok çeşitli boyaların atıksulardan uzaklaştırılması için düşük maliyetli, etkili ve yenilenebilir bir alternatif olduğunu göstermektedir [38].

Zhou ve arkadaşlarının 2019'da yaptıkları çalışmada, endüstriyel katı kömür atığının kullanım potansiyelinin çok yüksek olmasından dolayı düşük maliyetli seramik mikrosfer adsorbanlar, kömür ganginden sprey kurutma ve sinterleme yöntemiyle hazırlandı ve katyonik kırmızı X-5GN ve katyonik mavi X-GRRL'yi sulu çözeltilerden çıkarmak için uygulanmıştır. Adsorbanların yapısal özellikleri karakterize edilmiş, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon izotermleri ve çözelti pH'sının etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, katyonik kırmızının ve katyonik mavinin, seramik adsorbanlar üzerine adsorpsiyon kapasitesinin, Langmuir modeline göre oldukça yüksek olduğunu göstermiştir. Her iki boyanın % 90'ın üzerinde 1 dakika içinde uzaklaştırılmasıyla adsorpsiyon denge süresine hızlıca ulaşılmıştır. Adsorbanlar, değişen çözelti pH'sı ile uygun uygulanabilirlik sergilemiştir. Renkli atık suları arıtmak için kömür gangli seramik adsorbanların kullanılması, atıkların atıklarla arıtılması amacına ulaşabilir. Bu nedenle, gang adsorban, kapsamlı ekonomik ve çevresel faydaları için umut vaat eden uygulama umutlarına sahiptir [39].

Munagapati ve arkadaşlarının 2018'de yaptıkları çalışmada, muz kabuklarının tozlaştırılmış hallerinin, Reaktif Cong Kırmızı ve Reaktif Siyah 5'in sulu çözeltilerden adsorpsiyonunla uzaklaştırılmasında pH, temas süresi, başlangıç boya konstantrasyonu ve sıcaklık fonsiyonlarının etkisini incelemişlerdir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, toz haline getirilmiş muz kabuklarının Reaktif Cong Kırmızı ve Reaktif Siyah 5 boyar maddelerinin gideriminde etkili, düşük maliyetli ve çevre dostu bir adsorban olduğu kanıtlanmıştır [40].

Oliveira ve arkadaşlarının 2018'de yaptıkları çalışmada, Krom Brown KGT boyasınının üzüm posası ile giderim kapasitesi incelenmiştir. İlk olarak, başlangıçta belirlenen boya konsantrasyonu, başlangıç pH'ı, parçacık büyüklüğü ve sıcaklık ile belirtilen çalışma parametrelerini değerlendirilmiştir. Bu çalışma koşullarına dayanarak, kinetik ve adsorpsiyon denge verileri elde edilmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik model, deneysel verileri en iyi temsil eden model olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon dengesi

verileri, Langmuir modeline göre, maksimum biyosorpsiyon kapasitesine sahip bir mono tabaka işlemine işaret etmektedir. Denge çalışmasında, Langmuir izotermi, en yüksek kapasiteye sahip işlemi en iyi temsil eden izotermlerden olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, üzüm salkımının, boya içeren endüstriyel atıkların arıtımında etkili bir biyosorban olarak potansiyel bir uygulama gösterdiği sonucuna varılmıştır [41].

Kumari ve arkadaşlarının 2017'de yaptıkları çalışmada, TLAC / Chitosan kompozit üzerine atık sulardan kristal mor rengine sahip boyar maddenin adsorpsiyon çalışması sonucunda yüksek verimde uzaklaştırılmasını farklı az maliyet harcanan adsorban olarak değerlendirmişlerdir. Hazırlanan bileşim, typha latfolla aktif karbon (TLAC) (farklı, yeni bulunan ve az maliyet harcanan adsorban) ile kitozandan (TLAC/Kitosan kompozit) meydana gelmiştir. pH, deney başlangıç seviyesindeki boya konsantrasyonu ile dozların oranı tesirleri değerlendirilmiştir. Bu çalışma, TLAC / Chitosan bileşiminin, kristal mor renkli boyar maddenin sulu çözeltilerden giderilmesi çalışmasında verimli bir adsorban olduğunu göstermektedir [42].

Deniz ve arkadaşlarının 2016'da yaptıkları çalışmada, boyar maddelerin biyoadsorpsiyonu için Antep fıstığı kabuğu hakkında çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Atık suların adsorpsiyon sürecinde, türlü kökenlerden temin edilen atık maddelerin verimli birer madde olarak kullanılabileceğine yoğunlaşılmıştır. Bu bakış açısıyla, tarımsal bir atık madde olan, maliyeti düşük biyosorbentlerden olan fıstık kabuğunun, sulardan bir reaktif azo boyanın uzaklaştırılmasında değerlendirilmesi ihtimalinin üzerinde durulmuştur. Bu çalışma, bunun gibi zararlı boyaların sulardan giderimi amaçlanarak fıstık yan ürününü (kabuk) kullanılmasının verimli ve maliyeti az bir malzeme olarak değerlendirilebileceğini göstermiştir [43].

Jia ve arkadaşlarının 2016'da yaptıkları çalışmada, biyo kütleye dayalı az maliyete sahip adsorplayıcı olarak Cortaderia selloana çiçekleri uç kısımları ile boyarmaddelerin uzaklaştırılması amacıyla adsorpsiyon işlemi değerlendirilerek, kinetik, izotermler ve termodinamik işlemlerini değerlendirmişlerdir. Biyokütle kaynaklı karbon elyaf türevlerinin,simülasyonu yapılmış atık halindeki suda yer alan metilen mavisi uzaklaştırılması için az maliyetli yeni bir adsorpsiyon işlemi malzemesi olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir. Tekstil üretimi sonucu meydana gelen kirliliği minimuma indirmek

amacıyla az maliyet gerektiren biyokütle kaynaklı adsorpsiyon malzemelerinin verimli olarak kullanılabilir olduğu ve bu işlemin oldukça pratik olduğu saptanmıştır [44].

Huang ve arkadaşlarının 2016'da yaptıkları çalışmada, değiştirilmiş Aspergillus biyolojik kütlesiyle Reaktif siyah 5'in biyosorpsiyonunu tetkik ederek, biyosorpsiyonunun kapasitesi, kinetiği ve mekanizma araştırmalarını meydana getirmişlerdir. Bu araştırma, reaktif siyah 5 boyar maddesinin uzaklaştırılması amacıyla setil trimetil amonyum bromürü biyosorbent görevinde modifiye edilmiş Aspergillus verstcolor biyokütle olarak olarak değerlendirip işleme alarak gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon verimini etkileyen değişkenler olan pH, setil trimetil amonyum bromürü konsantrasyonu ile temas müddetini içeren değişkenlerin araştırması gerçekleştirilmiş olup, netice itibariyle modifiye Aspergillus verstcolor biyokütlesinin, çevre sağlığını olumsuz etkilemeyen ve düşük maliyetli olduğu, boya içeren atık sulardan rektif siyah 5 gideriminde kusursuz bir malzeme olduğu kanıtlanmıştır [45].

Coronilla ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptığı çalışmada, su sümbülü yapraklarıyla (LEC) Asit kırmızı 27 (Amaranth) aniyonik boya (AD) adsorpsiyonun (LEC) termodinamik, kinetik ve dengesiçalışılmıştır. Su sümbülü yaprağı partikülboyutu, temas periyodu, çözeltinin başlangıç aniyonik boya konsantrasyonu ile sıcak değeri ve pH değerlerinin, AD adsorpsiyon işlemindeki tesiri yapılan deneylerde irdelenmiştir. AD biyosorpsiyon miktarı temas zamanı ile ilk andaki boya yoğunluğu ve LEC tanecik boyutu ve çözelti pH değeriyle zıt orantılı olarak artmıştır. Termodinamik değişkenler, LEC kullanılarak yapılan aniyonik boya biyosorpsiyonun kendiliğinden olmayan ve endotermik bir şekilde gerçekleştiği onanmıştır. Deneyler sonucunda, LEC'in aniyonik boya içeren atıksulardan güçlü olarak uzaklaştırılmasını sağlayan etkili bir adsorbent olduğunu açığa çıkartmıştır [46].

BÖLÜM 6

MATERYAL VE METOT

6.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışması yapılan reaktif boyar maddeler kararlaştırılırken tüm Dünya'da ve ülkemizde en yüksek miktarda üretimi ve tüketimi yapılan boya çeşitlerinin seçilmesi önemsenmiştir. Çalışması yapılan reaktif boya çeşitlerinin kararlaştırılmasında literatürlerden ve ülkemizde tekstil boyası üreten işletmelerinin iç ve dış pazarlara en fazla üretim ve satışını yaptığı boya çeşitlerinden olmaları büyük oranda fayda sağlamıştır.

Bu çalışmada kimyasal yapıları birbirinden farklı olan Reaktif Mavi 19 ile Reaktif Siyah 5 boyaları kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan Reaktif Mavi 19 Gülerçin Kimya A.Ş.'den, Reaktif Siyah 5 Aykanteks A.Ş. şirketlerinden sağlanmıştır.

6.1.1 Keten Tohumu Küspesi

Keten tohumu, fonksiyonel gıdada α-linolenik asit ve bitkilerde bulunan bir kimyasal olan lignan bakımından çokça öne çıkan bir kaynaktır. Keten tohumu kanseri önleyici etkisi, obezite önleyici etkisi ve şeker hastalığını önleyici etkisi gibi birçok önemli biyoaktiviteye sahiptir [47]. Keten tohumu yağı ekstraksiyonu sırasında hatrı sayılır miktarda yan ürün (yağ küspesi) üretimi ortaya çıkar. Bunu ortadan kaldırmak oldukça yüksek maliyet isteyen ve ekolojik bakış açısına göre önemli bir çalışmadır [48].

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan keten tohumu küspeleri İzmir'deki yerel bir firmadan temin edilmiştir.

Deneylerde kullanılmak üzere dövülerek hazırlanan keten tohumu küspesi Şekil 6.1' de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 Keten tohumu küspesi

6.2 Kullanılan Cihazlar

6.2.1 pH metre

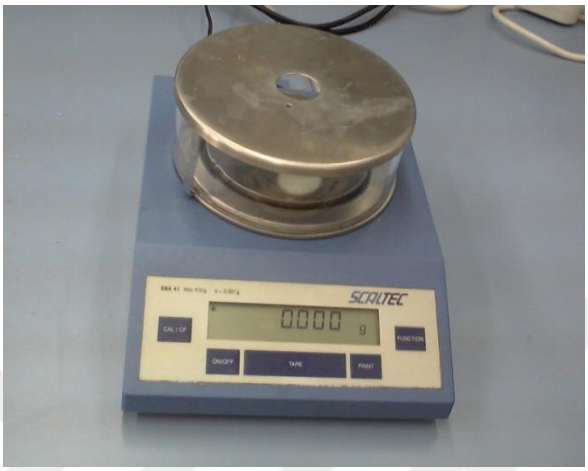
Adsorpsiyon çözeltisinin pH değerini kontrol etmek için EUTECH Alpha-pH800 markalı bir pH metre kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan pH metre Şekil 6.2' de gösterilmektedir.



Şekil 6.2 pH metre

6.2.2 Terazi

Yapılan deneylerde kullanılan Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 boyar maddesinin tartımı için 0.001 g hassasiyetine sahip, 0-410 g arası tartım kapasiteli SCALTEC SBA markasına sahip bir terazi kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılmış olan hassas terazi Şekil 6.3'de gösterilmiştir.



Şekil 6.3 SCALTEC SBA marka terazi

6.2.3 Orbital Çalkalayıcı

Deneylerde adsorpsiyon çözeltisinin çalkalanmasında IKA KS 4000 IC markalı, en fazla 500 rpm çalkalama hızı ve 80 °C sıcaklığa kadar ayarlanabilir kontrollü bir çalkalamalı inkübatör kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılmış olan çalkalamalı inkübatör Şekil 6.4'de gösterilmiştir.



Şekil 6.4 Orbital çalkalayıcı

6.2.4 Mikro santrifüj

Adsorpsiyon deneylerinde konsantrasyon ölçümü için belirli zaman aralıklarında alınan örnek çözeltilerini santrifüjlemek için HETTICH markalı, 24 hazneli, 0-14000 devir/dakika aralığında dönüş hızlarında ayarlanabilir bir santrifüj kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan santrifüj Şekil 6.5'de gösterilmiştir.



Şekil 6.5 Mikrosantrifüj

6.2.5 UV Spektrofotometre

Hazırlanan numunelerin absorbans miktarlarını okumak amacıyla 190 ile 1100 nm arasında tarama yapabilen Shimadzu UV-1800 markasında spektrofotometre kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda kullanılan UV-spektrofotometre Şekil 6.6'da gösterilmiştir.



Şekil 6.6 UV spektrofotometre

6.3 Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneylerde çalışılan boyar madde çözeltileri, 50 gram Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin içerisinde 1 litre destile su bulunan balon jojeye eklenmesi ile hazırlanmıştır.Aynı şekilde Reaktif Siyah 5 boyar maddesinin çözeltisinin hazırlanması için 50 gram Reaktif Siyah 5, 1 litre destile su bulunan balon jojeye eklenerek hazırlanmıştır.

6.4 Deneylerde Kullanılan Deney Düzeneği

Reaktif Siyah 5 ve Reaktif Mavi 19 boyaları kullanılarak hazırlanan çözeltiler 100 ml'lik bir erlene konulmuş ve çözeltilere daha önceden belirlenen birbirinden farklı ölçülerde adsorbent eklenmiştir. Aynı zamanda gerçekleştirilecek her bir deney için farklı bir erlen içerisine çalışılacak adsorban miktarı kadar yalnızca adsorban katılmış ve saf su eklenerek 100 ml'ye tamamlanması sağlanmıştır. Her bir deney için belirlenen özel pH değerleri girilerek ayarlanmıştır. Erlenlerin içerisinde yer alan hazırlanmış çözeltiler için ayrı ayrı t=0 anlarında örnekler alınmış ve spektrofotometrede boyar maddelerin dalga boyları ayarlanarak ölçüm değerleri okunmuştur. Erlenlerin hazırlık sürecinin

tamamlanmasının ardından belirlenen sıcaklık değerine sahip orbital çalkalayıcıya yerleştirilmiştir.

6.4.1 Deneysel Çalışmaların Planlanması

Adsorpsiyon deneylerinin yapılışı deneysel tasarım metotu kullanılarak planlanmıştır. Bu planlamanın yapılması için Design Expert 11.0 programı seçilmiştir. Deneylerin bu tasarım metotuyla gerçekleştirebilmesi amacıyla, yapılan literatür araştırmalarını göz önüne alarak kullanılan adsorbanlar ve uzaklaştırılması istenen Reaktif Mavi 19 boyar maddesi ve Reaktif Siyah 5 boyar maddeleri için elverişli ve adsorpsiyon prosesine tesirinin incelenmesi istenen birbirlerine aynı uzaklıktaki unsurlar seçilmiştir. Bu yönde tayin edilen deney parametreleri Çizelge 6.1 'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Çalışma parametreleri

pH	2	4	6
Adsorban miktarı (g/100 ml)	1	2	3
Sıcaklık (°C)	25	35	45

Çizelge 6.2' de Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 boyar maddelerinin adsorpsiyon prosesi için deneysel tasarımla incelenen değişken değerleri 17 adet farklı versiyonlarda ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.2 Yapılan deneyler

Deney	pH	Adsorban miktarı	Sıcaklık
1	4	1	25
2	6	1	35
3	4	2	35
4	4	3	45
5	6	3	35
6	4	2	35
7	6	2	45
8	4	2	35
9	2	2	25
10	6	2	25
11	4	3	25
12	4	2	35
13	2	2	45
14	2	3	35
15	4	1	45
16	2	1	35
17	4	2	35

6.4.2 Boyar Maddelerin Analiz Edilmesi

Santrifüjleme aşamasının ardından adsorbandan uzaklaştırılan tüm çözeltiler ayrı ayrı küvetlere ayrılmışlardır. Spektrofotometrede 595 nm ve 597 nm [49] dalga boyu değerleri seçilip, deneylerin gerçekleştiği tüm zaman aralığında deney ortamında yer alan sıra ile Reaktif Mavi 19 boyar maddesi ve Reaktif Siyah 5 boyar maddesin

adsorbanslarının absorbans değerleri elde edilmiş olup ortaya çıkan sonuç verileri kaydedilmiştir.

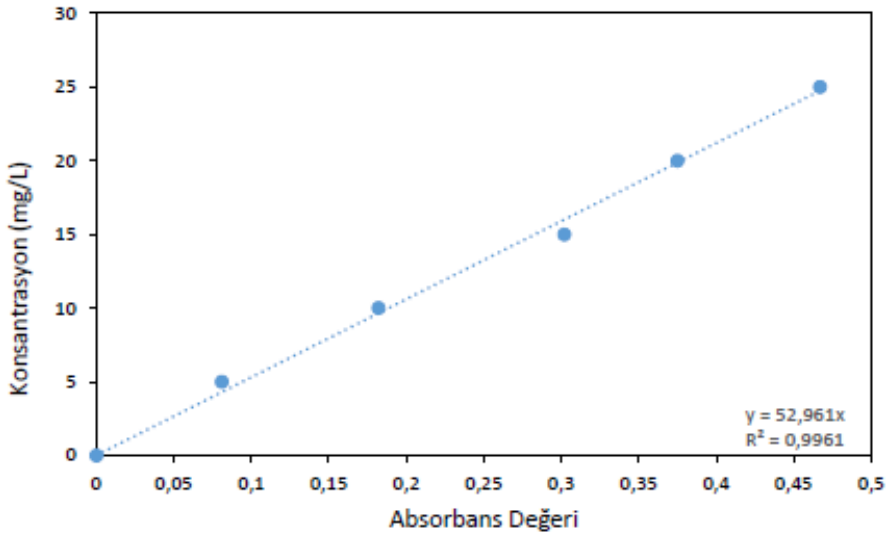
6.5 Kalibrasyon Eğrisinin Ortaya Çıkartılması

Meydana getirilen çözeltilerden, Reaktif Mavi 19 boyar maddesi ile Reaktif Siyah 5 boyar maddesi konsantrasyon miktarlarının belirlenmesi amacıyla belli ve kesin hacim miktarlarında numune alınmıştır. UV-spektrofotometre cihazında 595 nm dalga boyunda Reaktif Mavi 19, 597 nm dalga boyu değerinde de Reaktif Siyah 5'in absorbans sonuçları okunmuştur.

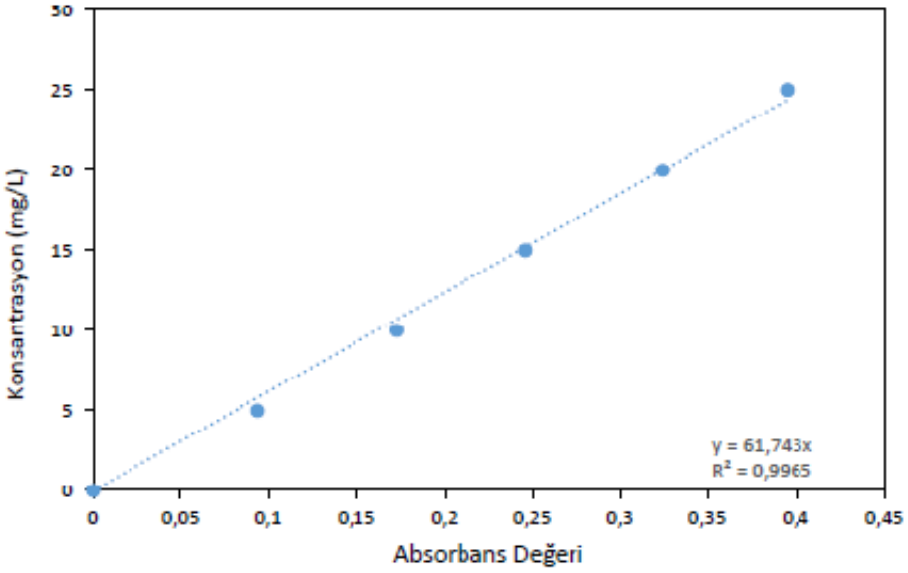
Çizelge 6.3'de kalibrasyon eğrisinin ortaya çıkartılması amacıyla kullanılan ortalama olarak absorbans miktarları ve çözeltilerin konsantrasyonları gösterilmiştir. Elde edilen veriler, Şekil 6.7 ve 6.8'de grafik şeklinde gösterilmiştir.

Çizelge 6.3 Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5'in kalibrasyon verileri

Reaktif Mavi 19		**Reaktif Siyah 5**	
Konsantrasyon (mg/L)	**Absorbans**	**Konsantrasyon (mg/L)**	**Absorbans**
0	0	0	0
5	0.081	5	0.094
10	0.142	10	0.173
15	0.302	15	0.246
20	0.375	20	0.324
25	0.467	25	0.395



Şekil 6.7 Reaktif Mavi 19'a ait kalibrasyon eğrisi



Şekil 6.8 Reaktif Siyah 5'e ait kalibrasyon eğrisi

6.6 Hesaplamalar

Çözeltilerin analiz edilmesi tamamlandıktan sonra konsantrasyon miktarları saptanmış ve seyreltme unsuru da dikkate alınarak boyar madde % adsorpsiyon miktarları Eşitlik (6.1) aracılığıyla hesap edilmiştir.

$$\text{Adsorplanan yüzde boyarmadde oranı} = \left(\frac{Co-Ct}{Co}\right) * 100 \qquad (6.1)$$

Eşitlik (6.1)'de;

Co: Boyarmadde başalngıç çözeltinin derişim değerini (mg/L),

Ct: Her türlü t anında çözelti bünyesindeolan boyarmadde derişimini (mg/L),

temsil etmektedir.

Her türlü t anında adsorplanan boyarmadde değeri Eşitlik (6.2) vasıtasıyla hesap edilmiştir.

$$\boldsymbol{q_e = \frac{(C_0 - C_t) * V}{M}} \qquad (6.2)$$

Eşitlik 6.2'de q_e, değerlendirilen adsorbanın herkütle başına adsorplayabildiği boyarmaddenin miktarını (mg/g) , V çözeltinin hacim miktarını (L) , M değerlendirilen adsorban kütle miktarını (g) temsil etmektedir.

BÖLÜM 7

ARAŞTIRMA BULGULARI

7.1 Keten Tohumu Küspesi Adsorpsiyon Deneyleri için Deneysel Tasarımın Uygulanması

Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 boyar maddelerinin keten tohumu küspesiyle adsorpsiyonu çalışmasına pH, adsorban ölçüsü ve sıcaklık değişkenlerinin tesirlerinin eş zamanlı irdelenmesi hedefiyle adsorpsiyon çalışmaları, deneysel tasarım metotları kullanılarak Design Expert 11.0 programındaki deney tasarımları yönünde ortaya konmuştur. Box-Behnken tasarım metotu aracılığıyla deneysel çalışmalardan bulunan değerler istatistiksel olarak irdelenmiş ve değerlendirmesi yapılmıştır.

Edinilen deneysel sonuçlardan adsorpsiyon işlemleri için Design Expert 11.0 programı aracılığıyla oluşturulan model denklemlerin istatistiksel çözümlemeleri gerçekleştirilmiştir. Böylelikle en elverişli model eşitlikleri bulunarak seçilmesiyle, bu en elverişli model denklemleri için üç boyutlu cevap yüzey grafikleri meydana getirilmiş ve süreç değişkenlerinin kendi aralarındaki etkileşimleri ve cevap yüzeyi üzerine nasıl etkileri olduğu yorumlanmıştır. Çizelge 7.1'de Box-Behnken tasarım yöntemi ile irdelenen değişkenlerinin Reaktif Siyah 5 ve Reaktif Mavi 19 boyar maddelerinin adsorpsiyon sürecine yapılan seviye değerleri verilmiştir.

Çizelge 7.1 Deneysel tasarım için irdelenen Box-Behnken tasarımında seviye değerleri

Seviye	Ph	Adsorban miktarı (g)	Sıcaklık (°C)
-1	2	1.00	25
0	4	2.00	35
1	6	3.00	45

7.2 Keten Tohumu Küspesi Numunelerinin Sonuçları

7.2.1 Keten Tohumu Küspesiyle Reaktif Mavi 19 Boyar Madde Adsorpsiyonunun Box-Behnken Tasarım Sonuçları

Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesinin Box-Behnken tasarımı kullanılarak yapılan deneylerin sonucunda elde edilen % adsorpsiyon miktarları Çizelge 7.2' de verilmiştir. Yapılan deneyler; birbirinden farklı pH, adsorban niceliği ve sıcaklık değerleriyle yapılan 12 deney ile orta noktasında gerçekleştirilen 5 tekrar deneyinden meydana gelmektedir. Çizelge 7.2'de yer alan kodlar: X_1, X_2 ile X_3 sırayla pH değeri, adsorban miktarı (g) ve sıcaklık (^{0}C) değeri değişkenlerini temsil etmektedir. Çizelge 8.2 irdelendiğinde en fazla % giderim miktarının 2.00 g adsorban miktarı, pH değeri 2, sıcaklık 45^{0}C deney şartlarında %99.01 değerinde, en az % adsorpsiyon miktarının ise 1.00 g adsorban miktarı, pH 6, 35^{0}C sıcaklık deney şartlarında %29.41 değerinde bulunduğu görülmektedir. Orta noktalarda yapılan 5 tekrar deneylerinin sonucunda bulunan % adsorpsiyon miktarlarının ise birbirine oldukça yakın değerler olduğu görülmüştür. Bulunan bu değerler, deneysel sapmaların indirgenmesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Çizelge 7.2 Keten tohumu küspesinin Reaktif Mavi 19 boyarmadde adsorpsiyonunun deneysel sonuçları

Deney	X_1	X_2	X_3	% Giderim
1	4	1	25	46.99
2	6	1	35	29.41
3	4	2	35	58.11
4	4	3	45	71.50
5	6	3	35	60.75
6	4	2	35	57.87
7	6	2	45	41.38
8	4	2	35	56.11
9	2	2	25	94.59
10	6	2	25	52.93
11	4	3	25	69.80
12	4	2	35	58.00
13	2	2	45	99.01
14	2	3	35	98.98
15	4	1	45	46.24
16	2	1	35	97.75
17	4	2	35	60.42

7.2.2 Keten Tohumu Küspesiyle Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Tasarım Metodu Uygulanarak Model Denklemin Geliştirilmesi

Reaktif Mavi 19 boyar maddesi adsorpsiyon çalışması için Box-Behnken tasarım yönetimi kullanılarak birbirinden farklı adsorban miktarı (g), pH, sıcaklık (^{0}C) miktarlarıyla elde edilmiş olan deney datalarını kullanarak Design Expert 11.0 programında model denklikler geliştirilmiştir.

Quadratik model kullanılarak elde edilen varyans (ANOVA) analizi sonuçları Çizelge 7.3'de verilmiştir. Quadratik model kullanılması sonucunda önerilmiş denklemin, çalışmayı anlatan en elverişli model denklem olarak kabul edilmesi için, güvenilirlik düzeyi %95'den düşük olan değerler yani P değerinin 0.05'den yüksek olan terimler model denklemin dışında tutulmuştur.

Çizelge 7.3 Keten tohumu küspesinin Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonu ANOVA analiz sonuçları

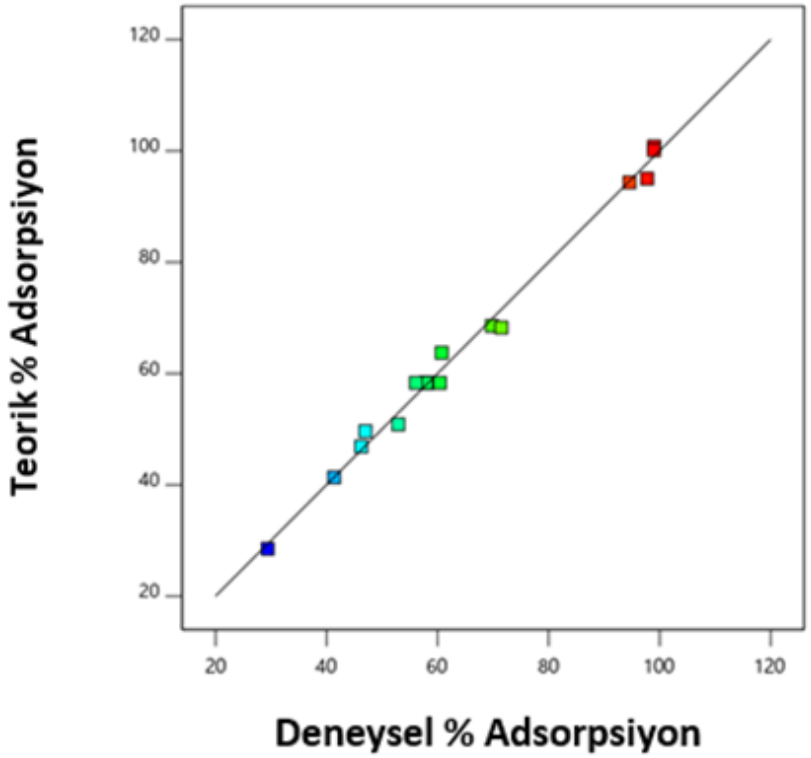
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**Serbestlik Derecesi**	**Karelerin Ortalaması**	**F-Değeri**	**P-Değeri**
Model	7180.11	7	1025.73	167.91	<0.0001
Kalan	54.98	9	6.11		
Toplam	7235.09	16			

$$Y_{ReaktifMavi\ 19} = +152{,}845 - 40{,}4313*X_1 + 0{,}59875*X_2 - 7{,}11875*X_3 - 0{,}199625*X_1*X_2 + 3{,}76375*X_1*X_3 + 0{,}06125*X_2*X_3 + 3{,}37806*X_1^2 \quad (7.1)$$

Eşitlik 7.1 irdelendiğinde, pH değişkeninin değerinin düşmesi ve adsorban miktarı ile sıcaklık parametrelerinin ise değerlerinin yükselmesi adsorpsiyon sürecindeki % giderim miktarının arttırdığını göstermektedir. Ek olarak, denklik katsayıları irdelendiğinde sağlanan % adsorpsiyon sonuçlarının (pH*adsorban miktarı) teriminin azalması ve (pH*sıcaklık), (adsorban miktarı*sıcaklık) ve (pH*pH) terimlerinin artması ile arttığı görülmektedir.

Design Expert 11.0 programıyla sağlanan model denkliğin güvenilirliği, ANOVA analiz yöntemi sonucu %99.99'dan fazla bulunarak güvenilirliği kanıtlanmıştır. F değerinin 167.91 olarak hesaplanarak uygunluğu, korelasyon katsayısının 0.9925 olarak hesaplanarak katsayısının 1'e yakın oluşu model eşitliğin kullanılabilir ve elverişli olduğunu kanıtlamıştır.

Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonuçlarının (x ekseni), meydana getirilen model eşitlikten teorik olarak hesap edilen % adsorpsiyon değerleriyle (y ekseni) grafik halinde mukayesesi Şekil 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1 Keten tohumu küspesiyle Reaktif Mavi 19 adsorpsiyonunun deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması

Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılarak keten tohumu küspesinin Reaktif Mavi 19 boyar maddesi adsorpsiyonu sürecinde, gerçekleştirilen optimizasyon işlemi ile en yüksek adsorpsiyon sağlanması amacıyla Design Expert 11.0 programı ile gerçekleştirilen tespit edilen şartlar ve en yüksek % adsorpsiyon miktarı ise Çizelge 7.4'de verilmiştir.

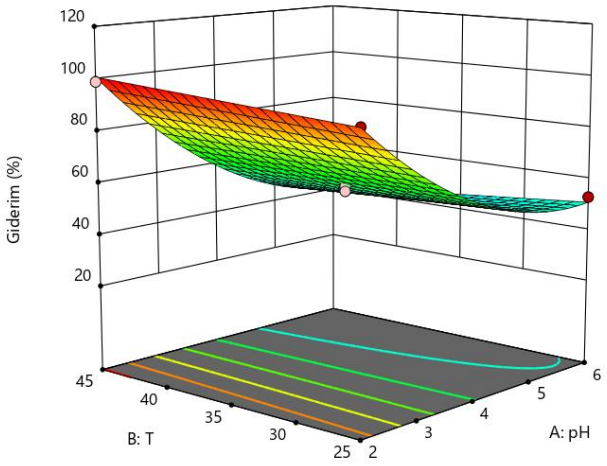
Çizelge 7.4 Keten tohumu küspesiyle Reaktif Mavi 19 boyar madde adsorpsiyonunun Box-Behnken tasarım yöntemi ile sağlanan optimum şartlar ve bu şartlarda elde edilebilecek en yüksek % adsorpsiyon değeri

Parametre Adı	**Parametre Değeri**	**% Adsorpsiyon**
pH	2	94.59
Adsorpsiyon Miktarı (g)	2	
Sıcaklık (°C)	25	

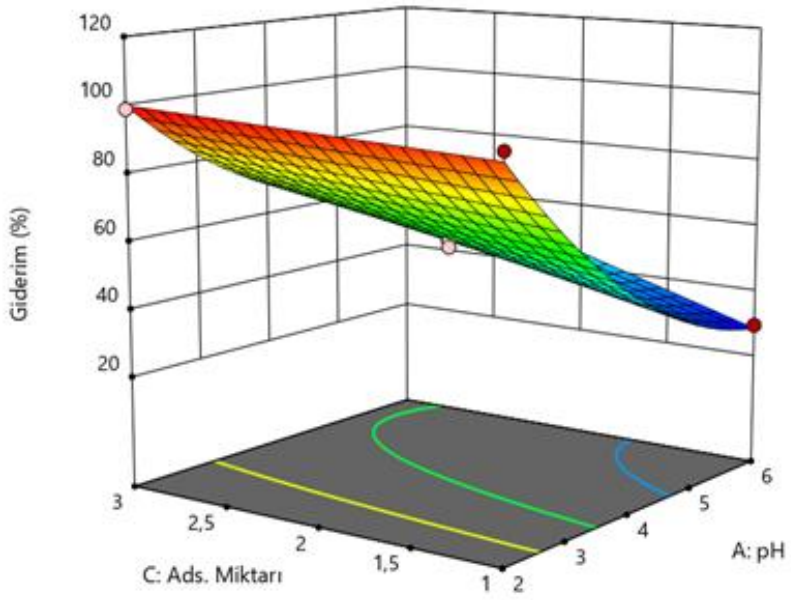
7.2.3 Keten Tohumu Küspesiyle Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesine Ait Tasarım Değişkenlerinin % Adsorpsiyonla Etkileşimini Sağlayan Box-Behnken Tasarımı 3D Cevap Yüzey Grafiği

Keten tohumu küspesinin Reaktif Mavi 19 boyar madde adsorpsiyonu süreci için değişkenlerin verim üzerindeki tesirlerinin Design Expert 11.0 deney tasarım yöntemi aracılığı ile grafik olarak izlenmesi ve yorumlandırılması için üç boyutlu cevap yüzey grafikleri oluşturulmuştur.

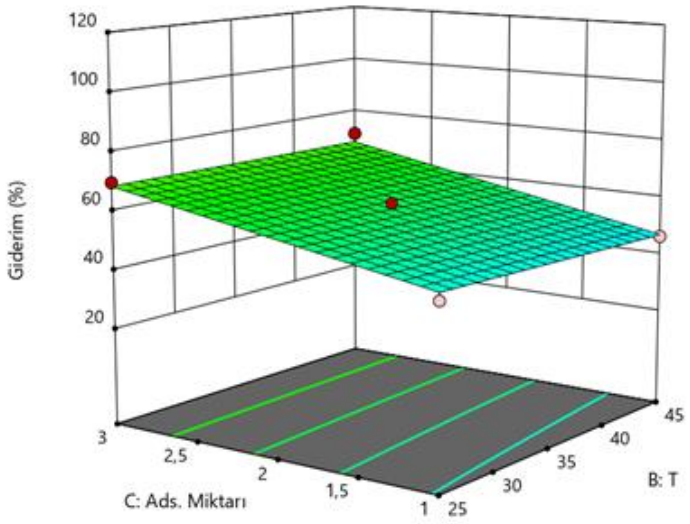
Ortaya konan adsorpsiyon işleminin, optimum miktar olarak bulunan değişkenlerin, % adsorpsiyon sonucu ile ilişkisi Şekil 7.2-7.4'de görülmektedir. Reaktif Mavi 19 boyar madde adsorpsiyon sürecinde keten tohumu küspesinin optimum değişken düzeylerinde %90'dan daha yüksek oranda giderim meydana geldiği gözlenmektedir.



Şekil 7.2 Keten Tohumu Küspesinin Reaktif Mavi 19 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait sıcaklık ve pH değişkenlerinin % adsorpsiyon ile ilişkisini ortaya koyan Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği



Şekil 7.3 Keten Tohumu Küspesinin Reaktif Mavi 19 boyarmadde adsorpsiyonunun pH ve adsorban miktarı değişkenlerinin % adsorpsiyon ile ilişkisini ortaya koyan Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği



Şekil 7.4 Keten Tohumu Küspesinin Reaktif Mavi 19 boyarmadde adsorpsiyonunun adsorban miktarı ve sıcaklık değişkenlerinin % adsorpsiyon ile ilişkisini ortaya koyan Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği

7.3 Keten Tohumu Küspesinin Reaktif Siyah 5 Boyar Madde Adsorpsiyonuna Ait Sonuçlar

7.3.1 Keten Tohumu Küspesinin Reaktif Siyah 5 Boyar Madde Adsorpsiyonunun Box-Behnken Eşitliğinin Geliştirilmesi

Box-Behnken tasarım metotu kullanılarak, yapılan Reaktif Siyah 5 adsorpsiyon deney sonuçlarında bulunan % adsorpsiyon miktarları Çizelge 7.5' de gösterilmiştir. Deneylerin kapsamı; birbirinden farklı pH değerleri, adsorban ölçüleri ve sıcaklık değerlerinde yapılan 12 deney ve belirlenen orta noktada 5 adet tekrar deneylerini içermektedir. Çizelge 7.5 'de yer alan X_1, X_2 ve X_3 kodları sırası ile pH değeri, adsorban miktarı (g) ve sıcaklık (°C) değişkenlerini ifade etmektedir.

Çizelge 7.5 irdelendiğinde en fazla % giderim miktarının pH değeri 2, 3.00 g adsorban miktarı, 35°C sıcaklık değeri deney şartlarında %98.86 oranında, en az % adsorpsiyon miktarının ise pH değeri 6, 2.00 g adsorban miktarı, 45°C sıcaklık değeri deney şartlarında %59.10 değerlerinde gerçekleştiği gözlenmektedir.

Orta noktada yapılan 5 tekrar deneyi sonucunda bulunan % adsorpsiyon miktarlarının ise birbirine yakın değerlere sahip oldukları görülmektedir. Bu sonuca istinaden, deneysel hataların başarıyla minimize edildiği gözlenmektedir.

Çizelge 7.5 Keten tohumu küspesinin Reaktif Siyah 5 boyarmadde adsorpsiyonunun deneysel sonuçları

Deney	X_1	X_2	X_3	% Giderim
1	4	1	25	81.25
2	6	1	35	60.79
3	4	2	35	81.44
4	4	3	45	80.14
5	6	3	35	60.46
6	4	2	35	83.85
7	6	2	45	59.10
8	4	2	35	80.37
9	2	2	25	92.59
10	6	2	25	59.82
11	4	3	25	82.48
12	4	2	35	81.33
13	2	2	45	98.21
14	2	3	35	98.86
15	4	1	45	81.23
16	2	1	35	93.38
17	4	2	35	82.88

7.3.2 Karışık Meyve Posasının Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesi Adsorpsiyonunun Box-Behnken Tasarım Metodu Kullanılarak Model Eşitliğinin Geliştirilmesi

Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılarak birbirinden farklı adsorban miktarı, pH değeri ve sıcaklık (°C) değerleriyle gerçekleştirilen Reaktif Siyah 5 adsorpsiyon süreci için sağlanan deneysel verileri kullanılarak Design Expert 11.0 programı uygulanarak model eşitlikler geliştirilmiştir.

Seçilen Quadratik modelle geliştirilen varyans (ANOVA) analizi sonuçları Çizelge 7.6'da verilmiştir. Quadratik kullanılması neticesinde, çalışmayı anlatan en elverişli model denklem olarak kabul edilmesi için, güvenilirlik düzeyi %95'den düşük olan değerler yani P değerinin 0.05'den yüksek olan terimler model denklemin dışında tutulmuştur.

Çizelge 7.6 Keten tohumu küspesinin Reaktif Siyah 5 adsorpsiyonu ANOVA analiz sonuçları

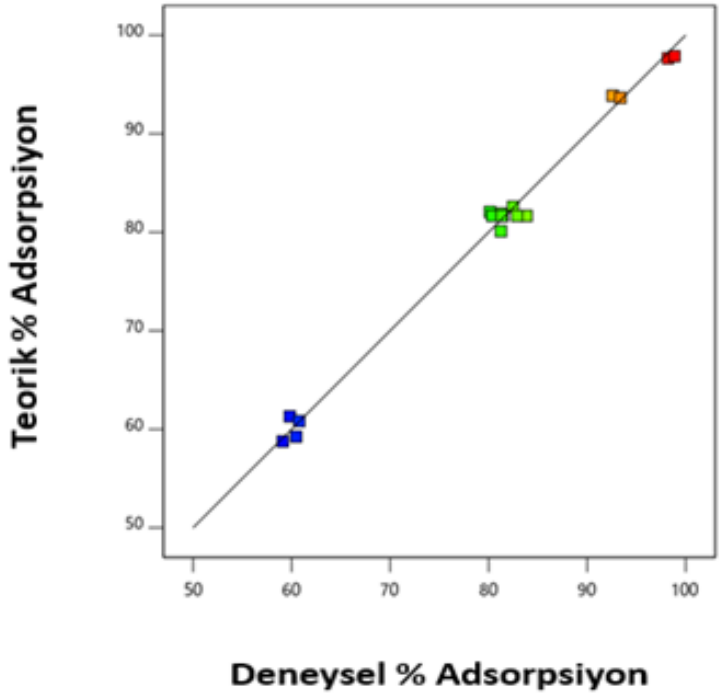
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Ortalaması	F-Değeri	P-Değeri
Model	2635.56	7	376.51	166.92	<0.0001
Kalan	20.30	9	2.26		
Toplam	2655.86	16			

$$Y_{\text{Reaktif Siyah 5}} = 78.9338 + 2.82104*X_1 + 0.46475*X_2 + 5.59625*X_3 - 0.07925*X_1*X_2 - 0.72625*X_1*X_3 - 0.058*X_2*X_3 - 0.940521*X_1^2 \quad (7.2)$$

Eşitlik 7.2 irdelendiğinde, pH, sıcaklık ve adsorban miktarının büyümesinin adsorpsiyon işleminde % giderim miktarını yükselttiği gözlenmektedir. Bununla birlikte, eşitlik katsayıları irdelendiği zaman ortaya çıkan % adsorpsiyon değerlerinin (pH*adsorban miktarı), (pH*pH), (pH*sıcaklık) ve (adsorban miktarı*sıcaklık) terimlerinin azalmasıyla ile arttığı görülmektedir.

Design Expert 11.0 programı kullanılarak sağlanan model denkliğin güvenilirlik değerinin ANOVA analiz sonucu %99.99' un üstünde bulunmuştur. 166.92 değerinde bulunan F değerinin uygunluğu, korelasyon katsayısının 0,9924 olarak hesaplanarak katsayısının 1'e yakın oluşu model eşitliğin kullanılabilir ve elverişli olduğunu kanıtlamıştır.

Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonuçlarının (x ekseni), meydana getirilen model denklem neticesinde hesaplanmış olan teorik % adsorpsiyon verileri (y ekseni) ile grafik halinde karşılaştırılması Şekil 7.5' de verilmektedir.



Şekil 7.5 Keten tohumu küspesinin Reaktif Siyah 5 Boyar Madde adsorpsiyonunun deneysel ve teorik verilerinin mukayesesi

Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılarak keten tohumu küspesinin Reaktif Siyah 5 boyar maddesi adsorpsiyonu sürecinde, gerçekleştirilen optimizasyon çalışması aracılığıyla en yüksek adsorpsiyon elde edilmesi amacıyla Design Expert 11.0 programı ile belirlenen şartlar ve en yüksek % adsorpsiyon işlem sonu ise Çizelge 7.7'de verilmiştir.

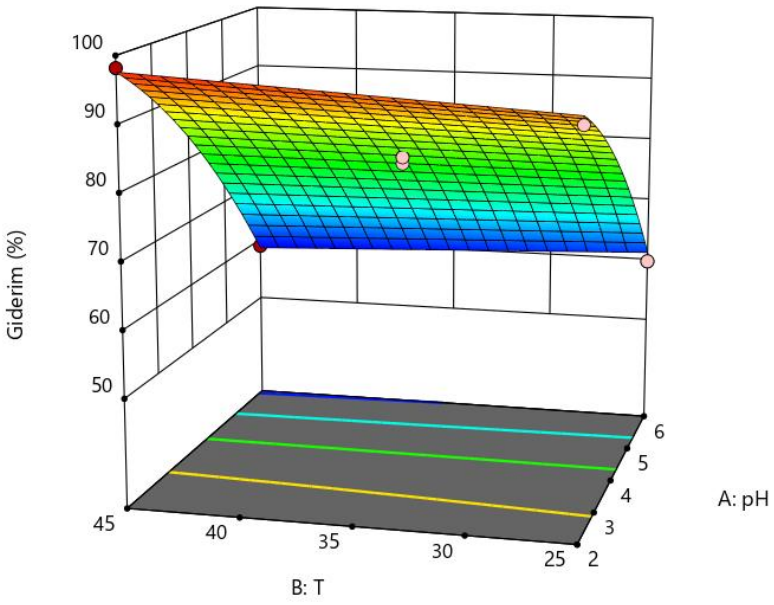
Çizelge 7.7 Reaktif Siyah 5 adsorpsiyonuna keten tohumu küspesinin Box-Behnken tasarımıyla sağlanan optimum şartlar ve bu şartlarda alınabilecek en yüksek % adsorpsiyon değeri

Parametre Adı	**Parametre Değeri**	**% Adsorpsiyon**
pH	2	92.59
Adsorpsiyon Miktarı (g)	3	
Sıcaklık (^{o}C)	25	

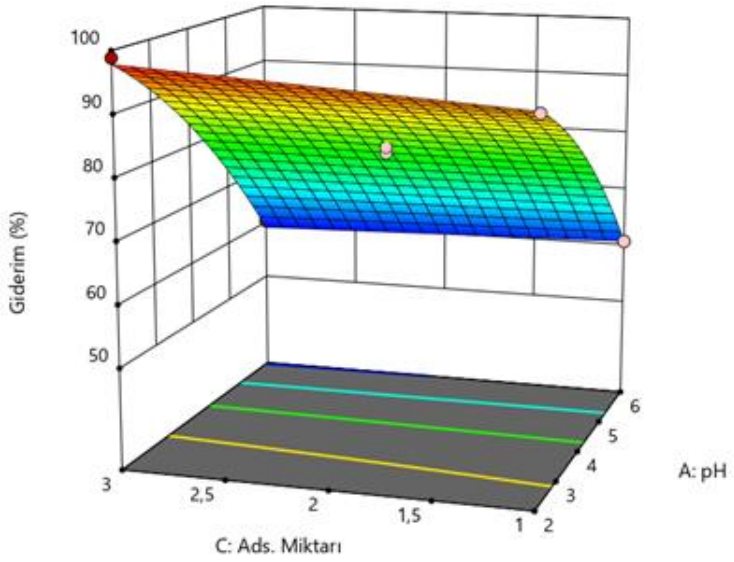
7.3.3 Keten Tohumu Küspesinin Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesine Ait Tasarım Parametrelerinin % Adsorpsiyon ile Etkileşimini Veren Box-Behnken Tasarımı 3D Cevap Yüzey Grafiği

Deneysel tasarım programı Design Expert 11.0 aracılığıyla Reaktif Siyah 5 boyar maddesi adsorpsiyonunun keten tohumu küspesiyle adsorpsiyon işlemi süreci için değişkenlerin verim üzerindeki tesirlerinin grafik biçimide izlenmesi ve yorumlanabilmesi amacıyla üç boyutlu cevap yüzey grafikleri oluşturulmuştur.

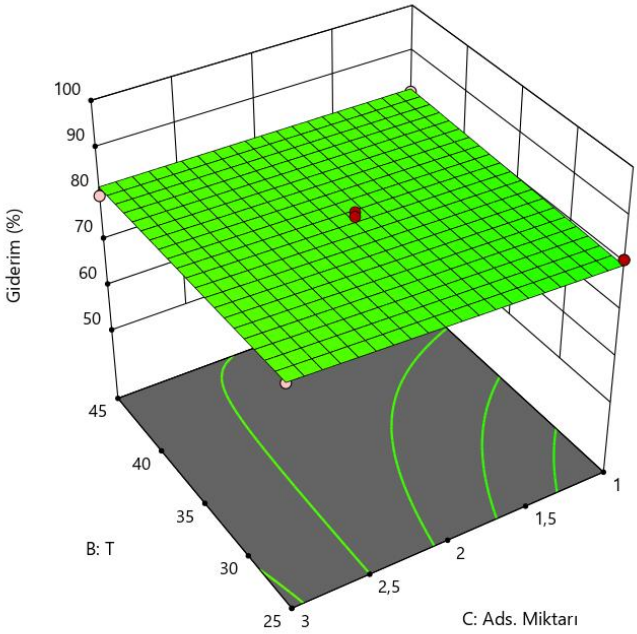
Ortaya konan adsorpsiyon işleminin, optimum miktar olarak bulunan değişkenlerin, % adsorpsiyon sonucu ile ilişkisi Şekil 7.6-7.8'de görülmektedir. Reaktif Mavi 19 boyar madde adsorpsiyon sürecinde keten tohumu küspesinin optimum değişken düzeylerinde %90' dan daha yüksek oranda giderim meydana geldiği gözlenmektedir.



Şekil 7.6 Keten tohumu küspesinin Reaktif Siyah 5 boyar madde adsorpsiyonunun pH ve sıcaklık değişkenlerinin % adsorpsiyon ile ilişkisini ortaya koyan Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği



Şekil 7.7 Keten tohumu küspesinin Reaktif Siyah 5 boyar madde adsorpsiyonunun pH ve adsorban miktarı değişkenlerinin % adsorpsiyon ile ilişkisini ortaya koyan Box-Behnken tasarımı 3 boyutlu cevap yüzey grafiği

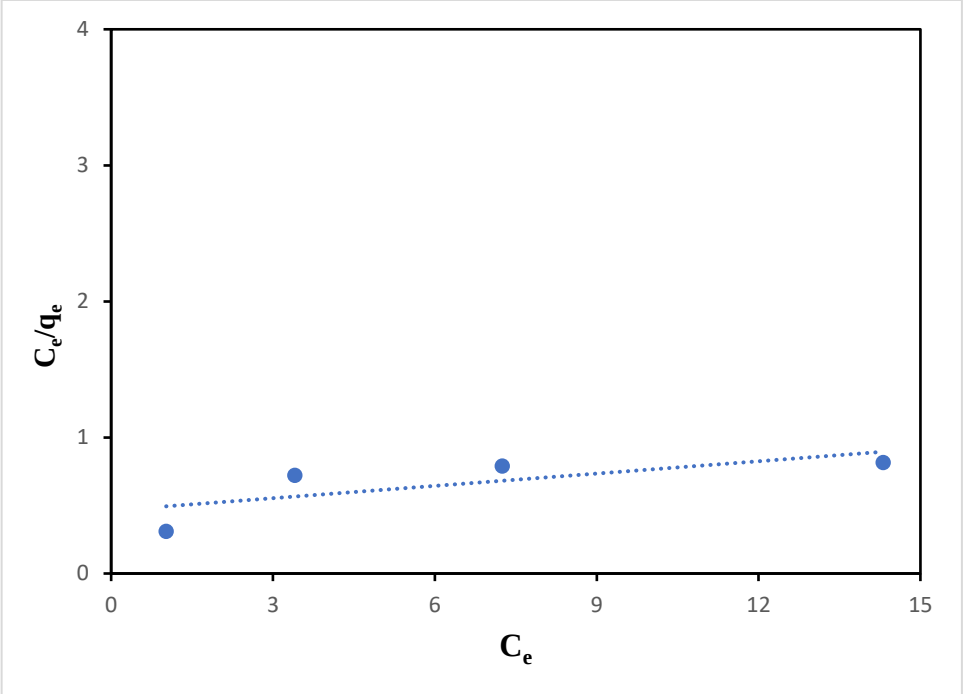


Şekil 7.8 Keten tohumu küspesinin Reaktif Siyah 5 boyar madde adsorpsiyonunun adsorban miktarı ve sıcaklık değişkenlerinin % adsorpsiyon ile ilişkisini ortaya koyan Box-Behnken tasarımı 3D cevap yüzey grafiği

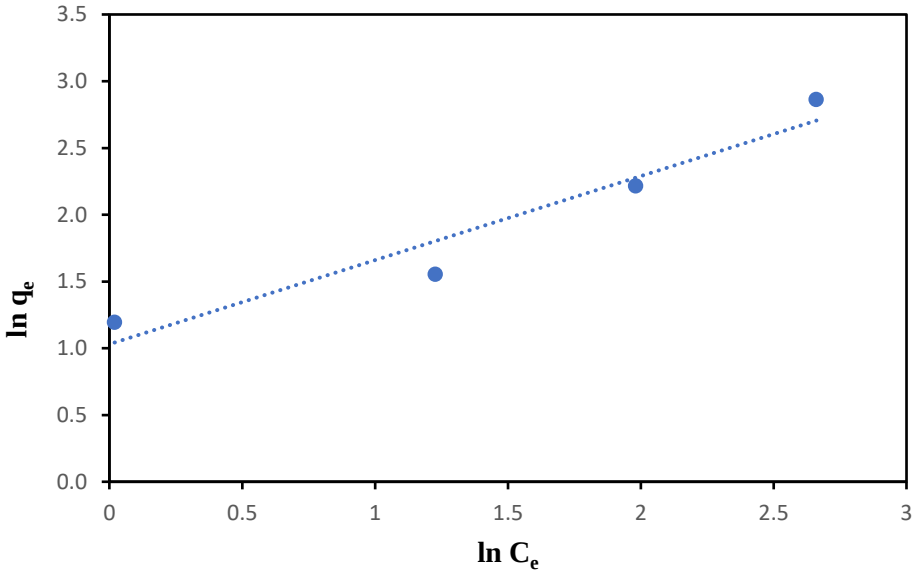
7.4 Adsorpsiyon İzotermleri

7.4.1 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesinin Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

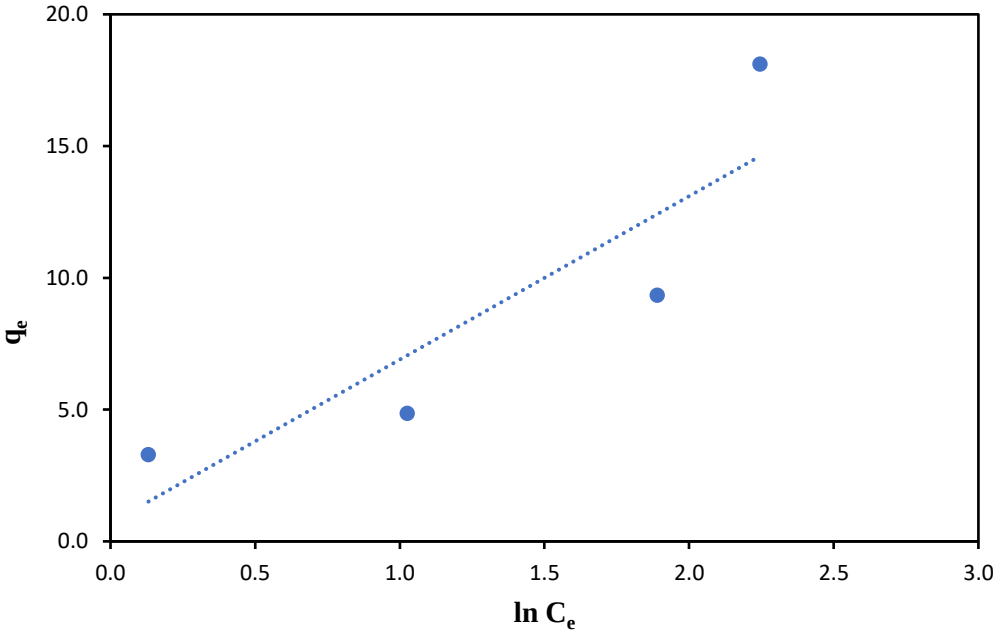
Reaktif Mavi 19 ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları neticesinde ortaya çıkan verilerle meydana getirilen izoterm modelleri aracılığıyla sağlanan veriler kıyaslanmış ve deneysel sonuçların izoterm modellerine uyumu irdelenmiştir. Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin keten tohumu küspesiyle adsorpsiyon işlemi deneylerinden bulunan veriler Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modellerinde çalıştırılmış ve sahip oldukları sabitlerin hesaplaması yapılmıştır (Şekil 7.9-7.11). Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin keten tohumu küspesiyle adsorpsiyon yöntemi çalışmasına uygulanan izoterm model türlerinin R^2 katsayıları ile standart sapma (σ) verileri Çizelge 7.8'de verilmiştir.



Şekil 7.9 Reaktif Mavi 19 keten tohumu küspesi adsorpsiyonu-Langmuir izotermi



Şekil 7.10 Reaktif Mavi 19 keten tohumu küspesi adsorpsiyonunun Freundlich izotermi



Şekil 7.11 Reaktif Mavi 19 keten tohumu küspesi adsorpsiyonu Temkin izotermi

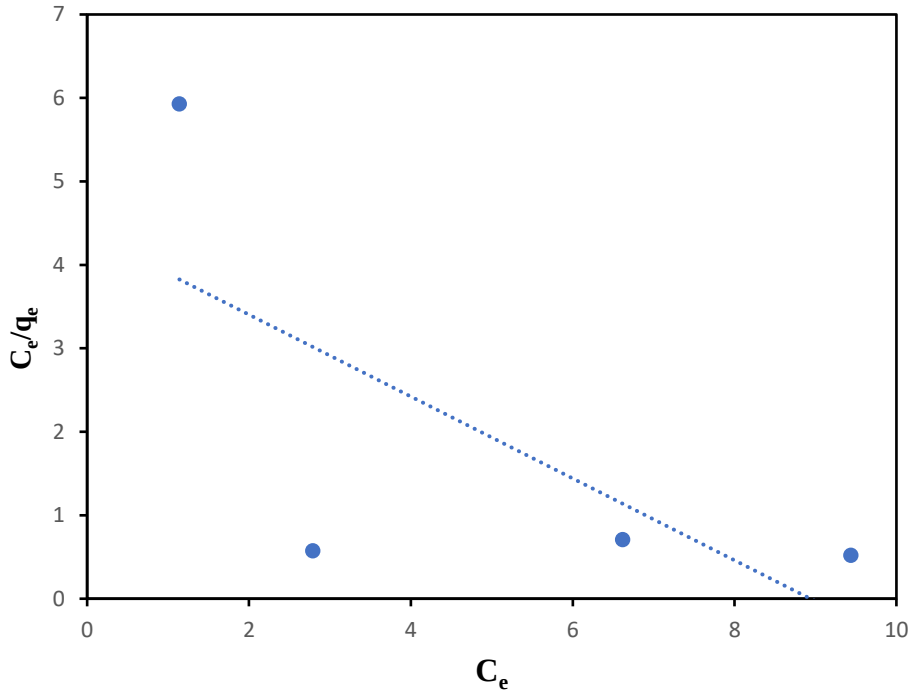
Çizelge 7.8'de elde edilen sonuçlardan görülmektedir ki, Freundlich izoterm modelinin sahip olduğu regresyon katsayısı olan (R^2) verileri 1'e bir hayli yakındır. Aynı zamanda, Freundlich izoterm modeli türünde standart sapma (σ) sonuçlarının düşük olmasıyla da bu modelin Reaktif Mavi 19'a ait keten tohumu küspesi ile adsorpsiyonu çalışmasında kullanılacak en elverişli model olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.8 Reaktif Mavi 19’ la meydana getirilen keten tohumu küspesi adsorpsiyon çalışmalarının izoterm model değişkenleri

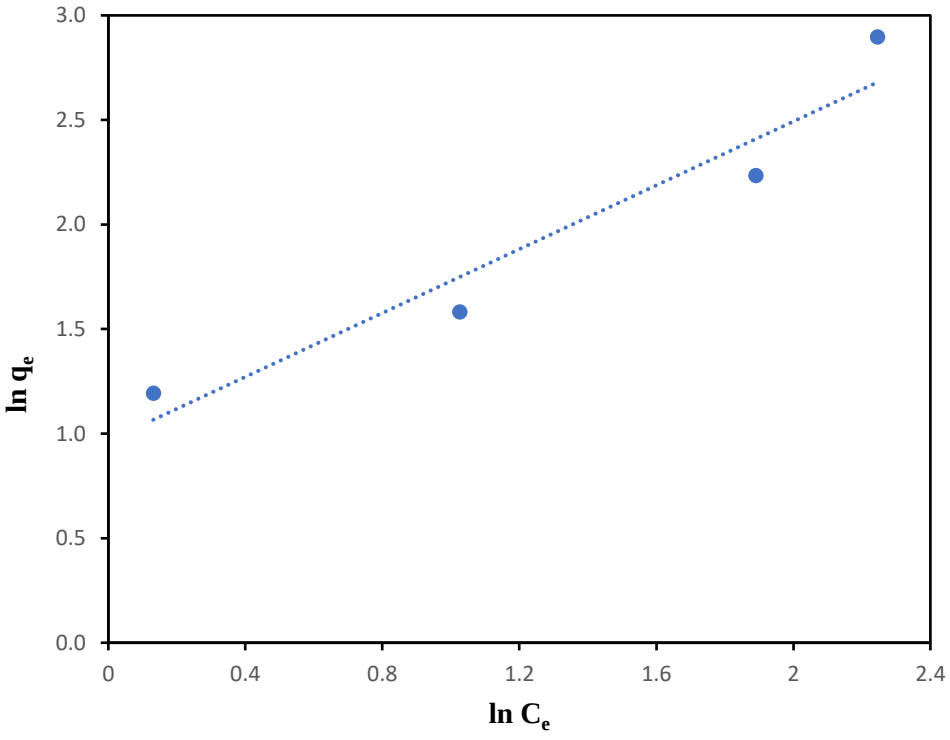
Langmuir İzotermi			
Q_{max} (mg/g)	**b (L/mg)**	**R^2**	**σ**
3.3223	0.0649	0.7396	0.1951
Freundlich İzotermi			
K_F ($mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$)	**n**	**R^2**	**σ**
2.8019	1.5886	0.9646	0.2384
Temkin İzotermi			
A_T	**b_T**	**R^2**	**σ**
1.2625	$4.9x10^2$	0.8991	3.4361

7.4.2 Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

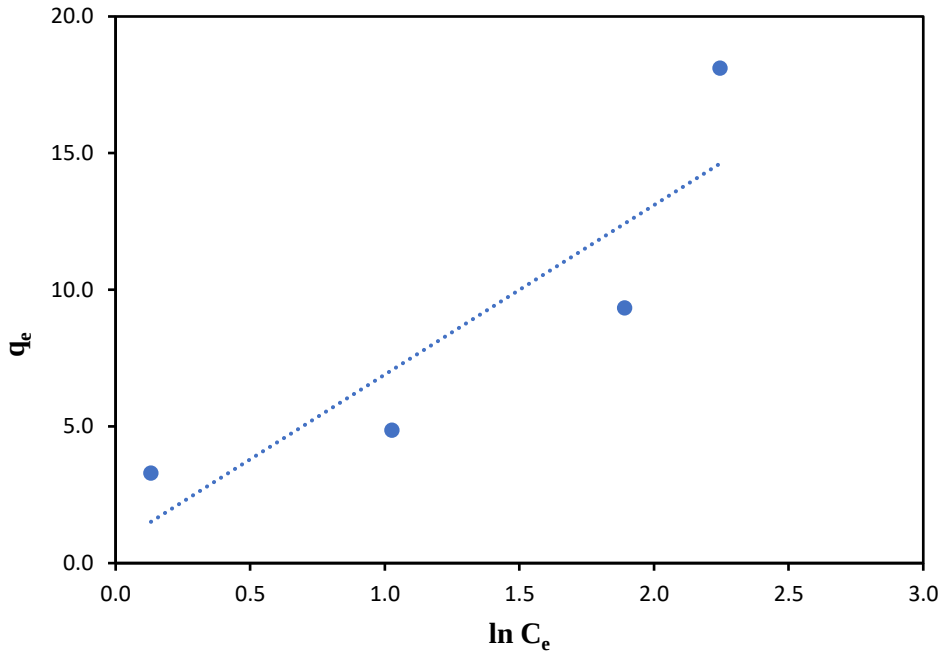
Bu kısımda, Reaktif Siyah 5 ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları neticesinde ortaya çıkan sonuçlarla meydana getirilen izoterm modellerinden ortaya çıkan veriler kıyaslanmış ve deneysel sonuçların izoterm modellerine uygunlukları irdelenmiştir. Reaktif Siyah 5’e ait keten tohumu küspesiyle adsorpsiyonu deneysel çalışmalarındanortaya çıkan veriler Freundlich, Temkin ve Langmuir izoterm modellerinde yürütülmüş ve ilgili sabitlerin hesaplanması yapılmıştır (Şekil 7.12-7.14). Reaktif Siyah 5’in keten tohumu küspesiyle adsorpsiyon yöntemi çalışmasına uygulanan izoterm model türlerinin R^2 katsayıları ve standart sapma (σ) verileri Çizelge 7.9’ da verilmiştir.



Şekil 7.12 Reaktif Siyah 5 keten tohumu küspesi adsorpsiyonu-Langmuir izotermi



Şekil 7.13 Reaktif Siyah 5 keten tohumu küspesi adsorpsiyonunun Freundlich izotermi



Şekil 7.14 Reaktif Siyah 5 keten tohumu küspesi adsorpsiyonu Temkin izotermi

Çizelge 7.9'da elde edilen sonuçlardan görülmektedir ki, Freundlich izoterm modelinin sahip olduğu regresyon katsayısı olan (R^2) verileri 1'e bir hayli yakındır. Aynı zamanda, Freundlich izoterm modeli türünde standart sapma (σ) sonuçlarının düşük olmasıyla da bu modelin Reaktif Siyah 5'e ait keten tohumu küspesi ile adsorpsiyonu çalışmasında kullanılacak en elverişli model olduğu görülmektedir.

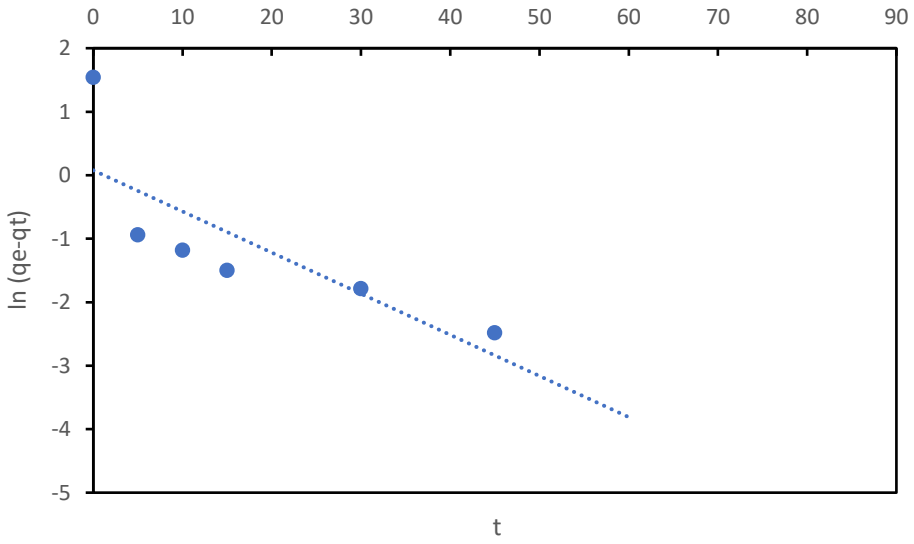
Çizelge 7.9 Reaktif Siyah 5 ile meydana getirilen keten tohumu küspesi adsorpsiyon çalışmalarının izoterm model değişkenleri

Langmuir İzotermi			
Q_{max} (mg/g)	**b (L/mg)**	**R^2**	**σ**
2.0383	0.4649	0.6901	2.3161
Freundlich İzotermi			
K_F ($mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$)	**n**	**R^2**	**σ**
2.6277	1.3099	0.9631	0.2468
Temkin İzotermi			
A_T	**b_T**	**R^2**	**σ**
1.1191	$3.9x10^2$	0.8810	3.8546

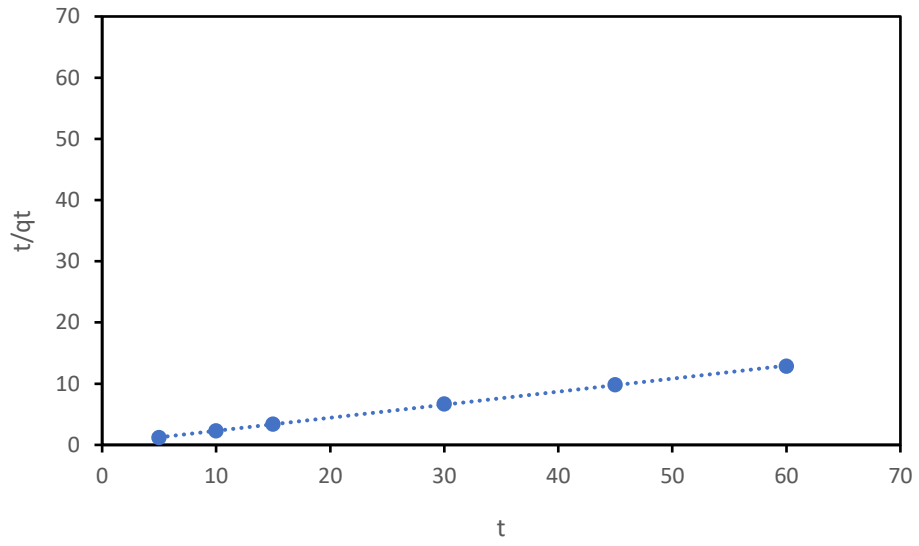
7.5 Adsorpsiyon Kinetikleri

7.5.1 Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

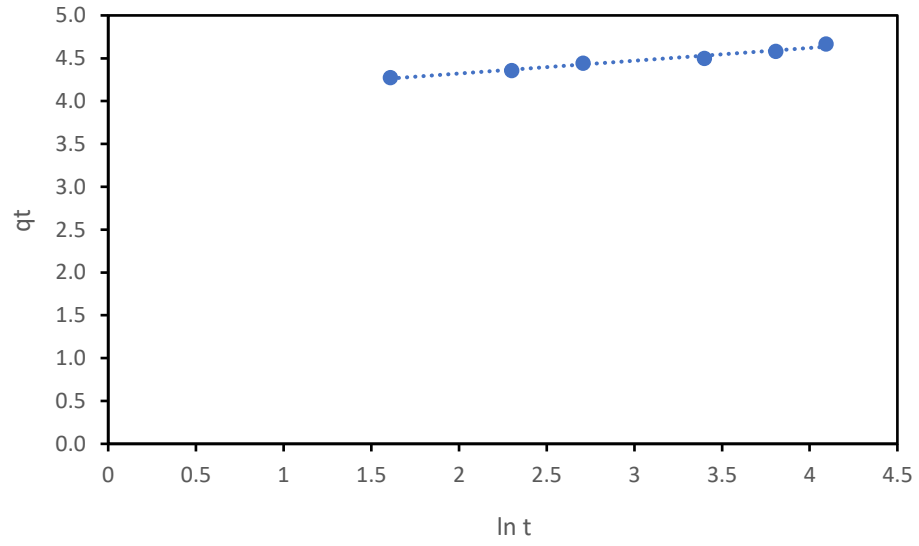
Reaktif Mavi 19 boyar maddeyle yapılan kinetik çalışmalar sonucu ortaya çıkan verilerin modelleme evresi için kinetik modellerden Yalancı 1. Derece Kinetik çalışması, Yalancı 2. Derece Kinetik, Elovich ile Parçacık İçi Difüzyon değerlendirilmiştir. Reaktif Mavi 19 örnekleri ile yapılan deneysel çalışmaların kinetik model sonuçları grafik şeklinde Şekil 7.15-7.18'de gösterilmektedir. Kullanılan bütün modellere ilişkin sonuçlar, Çizelge 7.10'da gösterilmiştir. Çizelge 7.10 irdelendiği zaman, büyük korelasyon katsayısı (R^2) verisiyle bu adsorpsiyon çalışmasında en elverişli kinetik modelin Yalancı 2. Derece Kinetik olduğu anlaşılmıştır.



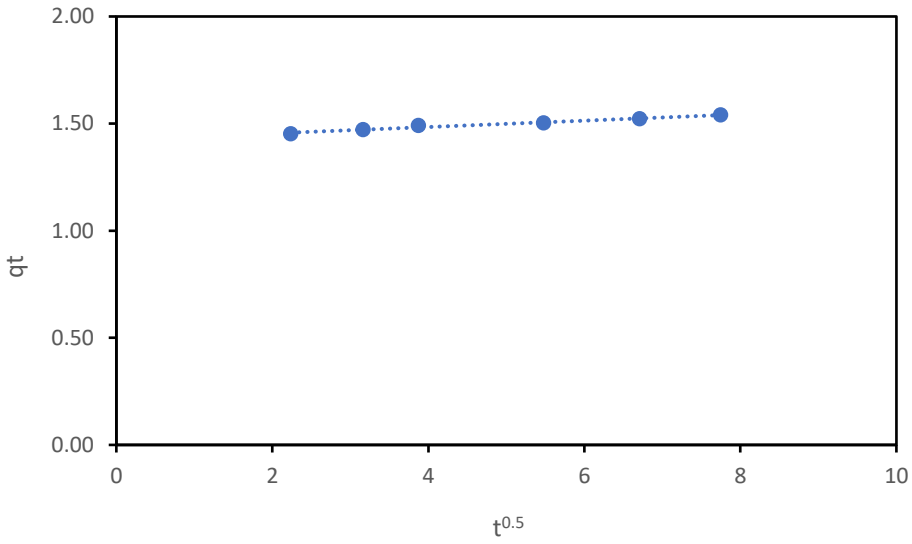
Şekil 7.15 Reaktif Mavi 19 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Yalancı 1. Derece Kinetik modellemesi



Şekil 7.16 Reaktif Mavi 19 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Yalancı 2. Derece Kinetik modellemesi



Şekil 7.17 Reaktif Mavi 19 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Elovich Kinetik modellemesi



Şekil 7.18 Reaktif Mavi 19 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Partikül içi Difüzyon Kinetik modellemesi

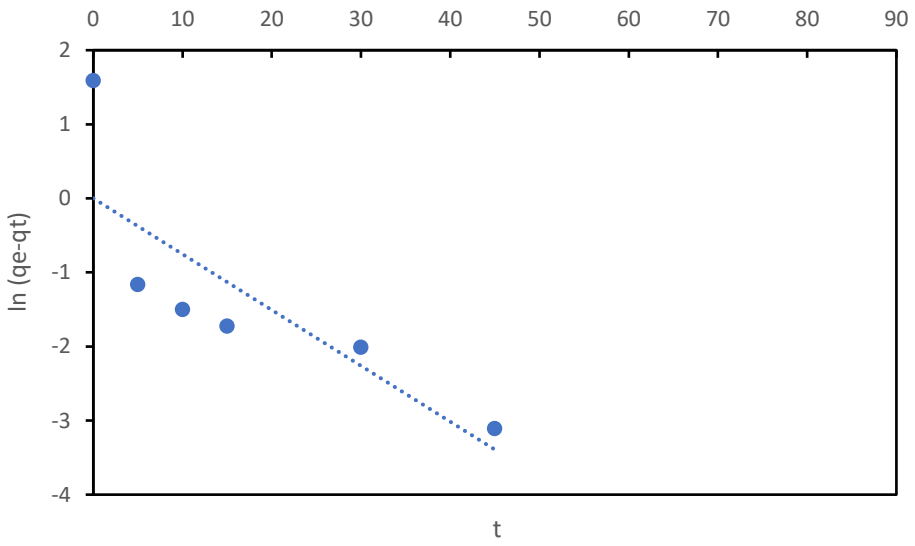
Çizelge 7.10 Reaktif Mavi 19 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneyleri için kinetik model değişkenleri

Yalancı 1. Derece Kinetik Model			
k_1 (1/dak)		**R^2**	**σ**
0.0515		0.6927	1.0169
Yalancı 2. Derece Kinetik Model			
k_2 (g/mg.dak)		**R^2**	**σ**
0.2733		0.9996	0.1372
Elovich Kinetik Model			
α ($mg\ g^{-1}dak$)	**β ($g\ mg^{-1}$)**	**R^2**	**σ**
2.7669	7.4683	0.9479	0.0478
Partikül İçi Kinetik Model			
k_i ($mg\ g^{-1}\ dak^{-2}$)	**C_i ($mg\ g^{-1}$)**	**R^2**	**σ**
0.0134	1.4287	0.9508	0.0104

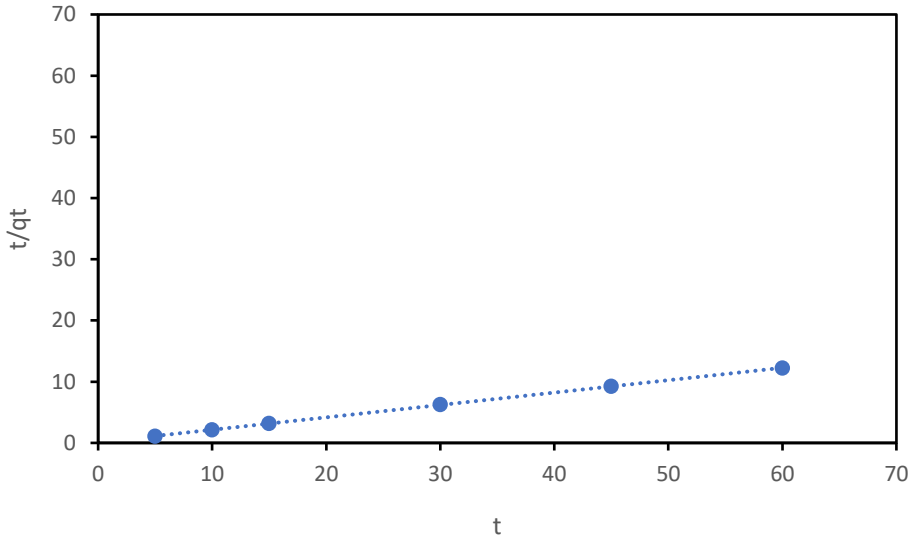
7.5.2 Reaktif Siyah 5 Boyar Maddesine Ait Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

Reaktif Siyah 5 boyar maddeyle yapılan kinetik çalışmalar sonucu ortaya çıkan verilerin modelleme evresi için kinetik modellerden Yalancı 1. Derece Kinetik çalışması, Yalancı 2. Derece Kinetik, Elovich ile Parçacık İçi Difüzyon değerlendirilmiştir. Reaktif Siyah 5 boyar örnekleriyle yapılan deneysel çalışmaların kinetik model sonuçları grafik şeklinde Şekil 7.19-7.22' de gösterilmiştir.

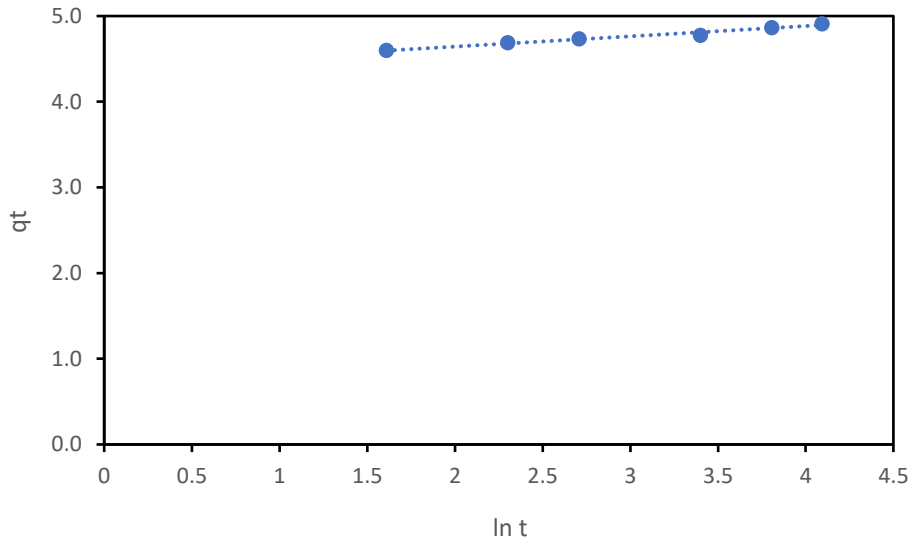
Kullanılan tüm bütün ilişkin veriler, Çizelge 7.11'de gösterilmiştir. Çizelge 7.11 irdelendiği zaman, büyük korelasyon katsayısı (R_2) verisiyle bu adsorpsiyon çalışmasında en elverişli kinetik modelin Yalancı 2. Derece Kinetik modeli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



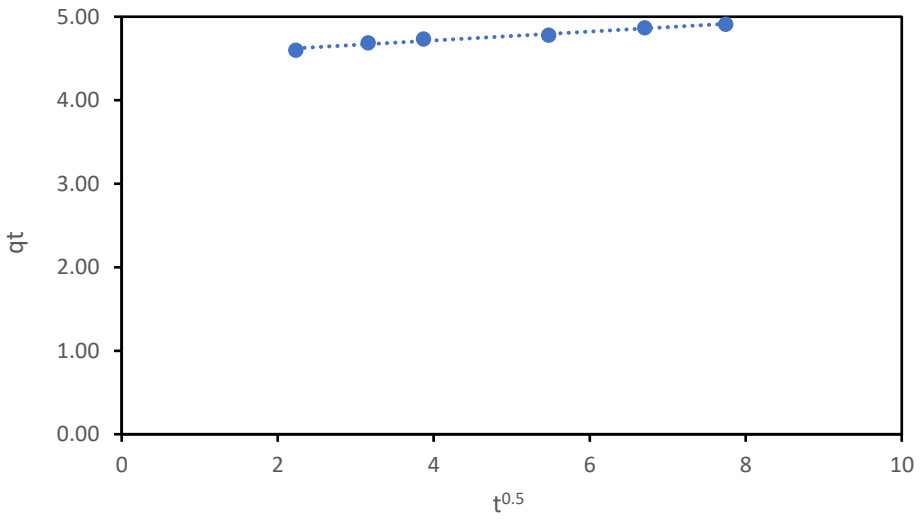
Şekil 7.19 Reaktif Siyah 5 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Yalancı 1. Derece Kinetik modellemesi



Şekil 7.20 Reaktif Siyah 5 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Yalancı 2. Derece Kinetik modellemesi



Şekil 7.21 Reaktif Siyah 5 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Elovich Kinetik modellemesi



Şekil 7.22 Reaktif Siyah 5 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneylerinden ortaya çıkan sonuçların Partikül içi Difüzyon Kinetik modellemesi

Çizelge 7.11 Reaktif Siyah 5 için yapılan keten tohumu küspesi adsorpsiyonu deneyleri için kinetik model değişkenleri

Yalancı 1. Derece Kinetik Model		
k_1 (1/dak)	**R^2**	**σ**
0.0754	0.8127	1.0248
Yalancı 2. Derece Kinetik Model		
k_2 (g/mg.dak)	**R^2**	**σ**
0.3355	0.9999	0.0559
Elovich Kinetik Model		
α (mg g^{-1}dak)	**β (g mg^{-1})**	**R^2**	**σ**
2.2027	8.3472	0.9881	0.0198
Partikül İçi Kinetik Model		
k_i (mg g^{-1} dak^{-2})	**C_i (mg g^{-1})**	**R^2**	**σ**
0.0532	4.5031	0.9869	0.0208

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER

Reaktif Siyah 5 ve Reaktif Mavi 19 boyar maddelerinin tekstil atık sularından uzaklaştırılması amacıyla kullanılan diğer geleneksel metotlara kıyasla, adsorpsiyon metodu çevreyle dost, daha düşük maliyetli, pratik bir metottur.

Bu çalışmada, keten tohumu küspesi kullanılarak atık sulardan, Reaktif Siyah 5 boyar maddesi ve Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin uzaklaştırılması incelenmiştir.

Bu nedenle; Box-Behnken deneysel tasarım metotu, birbirinden farklı pH değerleri (2, 4 ve 6), sıcaklık (25^{o}C, 35^{o}C, 45^{o}C), adsorban miktarı (1 g, 2 g, 3 g) değişkenleriyle kullanılıp, boyar maddelerin adsorpsiyonu işlemindeki tesirleri incelenmiştir.

Box-Behnken tasarım metodu, incelenen süreç hakkında güvenirlilik seviyesinin %95'ten fazla olması ile düşük değerdeki standart sapma ve yüksek korelasyon ölçüsü ile daha verimli bir metot olduğunu göstermiştir. Ayrıca, tasarımın meydana getirilmesi amacıyla yapılması gereken deney miktarının diğer tasarım metotlarına nazaran daha az oluşu, vakit ve düşük maaliyet artırım yönlerinden de tercih edilebilir bir metot olduğu görülmektedir.

Box-Behnken tasarım yönteminin yürütümü neticesinde meydana getirilen model denklemler; Reaktif Siyah 5 ve Reaktif Mavi 19 boyar maddeleri için sırasıyla aşağıda verilmiştir.

$$Y_{ReaktifMavi\ 19} = +152{,}845 - 40{,}4313*X_1 + 0{,}59875*X_2 - 7{,}11875*X_3 - 0{,}199625*X_1*X_2 + 3{,}76375*X_1*X_3 + 0{,}06125*X_2*X_3 + 3{,}37806*X_1^2$$

$Y_{Reaktif\ Siyah\ 5}$ = 78.9338 +2.82104*X_1+ 0.46475*X_2 + 5.59625*X_3 - 0.07925*X_1*X_2 - 0.72625*X_1*X_3 - 0.058*X_2*X_3 - 0.940521*X_1^2

(X_1: pH, X_2: Adsorban miktarı, g, X_3: Sıcaklık, ^oC)

Boyar madde Reaktif Mavi 19 için en verimli değişkenlerin, pH'ın 2, adsorban miktarının 2.0 gr ve sıcaklık değerinin ise 45^oC olduğu tespit edilmiştir. Bu değişkenlerle saptanan adsorpsiyon yüzdesi % 99.01 olmuştur.

Boyar madde Reaktif Siyah 5 için en verimli değişkenlerin, pH'ın 2, 3.0 gr adsorban miktarının ve sıcaklık değerinin ise 35^oC olduğu tespit edilmiştir. Bu değişkenlerde saptanan adsorpsiyon yüzdesi % 98.86 olmuştur.

Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda alınan kinetik sonuçların literatürde kullanılan; Yalancı 1. Mertebe, Yalancı 2. Mertebe, Elovich ve Partikül İçi Difüzyon kinetik modellerine uygunluğu irdelenmiş olup kinetik değişkenler hesaplanmıştır. Kinetik modeller uygulandığında en yüksek korelasyon katsayısı (R^2) ile en az standart sapma (σ) değerlerinin elde edildiği modelin Freundlich modeli olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak; Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Siyah 5 boyar maddelerinin adsorpsiyon işlemlerinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesi sonuçları kıyaslandığında Reaktif Mavi 19 'un Reaktif Siyah 5'ten daha büyük değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmada, adsorpsiyon çalışması için kullanılan tarımsal atıkların oldukça etkin oldukları görülmüş olup, kolay bulabilme özelliklerinin yanı sıra az maliyete sahip oluşları bakımından da avantajlı ve verimli bir özelliğe sahip oldukları görülmüştür.

Bundan sonra gerçekleştirilecek olan çalışmalarda;

✓ Keten tohumu küspesi ile canlıların sağlığını olumsuz etkileyen ve çevre kirliğine sebep olan başka kirleticilerin sulu çözeltilerin bünyesinde uzaklaştırılma kapasiteleri araştırılabilir.

✓ Değişik tarımsal atıklar kullanılarak atık sulardan Reaktif Siyah 5 ve Reaktif Mavi 19 ya da daha değişik kirleticilerin giderimi incelenebilir.

KAYNAKLAR

[1] Gupta, V. K., Suhas, D., (2009). “Application of low-cost adsorbents for dye removal –A review”, Journal of Environmental Management, 90: 2313–2342.

[2] Katheresan, V.,Kansedo J., Lau S. Y., (2018). “Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review”, Journal of Environmental Chemical Engineering, 6: 4676–4697.

[3] Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., Ang, H. M., (2014). “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review”, Advances in Colloid and Interface Science, 209: 172–184.

[4] Savaşkan, M., Taptık, Y. ve Ürgen, M., (2004). “Deney Tasarımı Yöntemi ile Matkap Uçlarında Performans Optimizasyonu”, İTÜ Mühendislik Dergisi, *3*(6): 117-128.

[5] Şanyılmaz, M., (2006). Deney Tasarımı ve Kalite Geliştirme Faaliyetlerinde Taguchi Yöntemi ile Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

[6] Rafatullaha, M., Sulaimana, O., Hashima, R., Ahmad, A., (2010). “Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review”, Journal of Hazardous Materials, 177: 70-80.

[7] Dokuzoğlu, Z., Alkan, U., Yentürk, A., (2008). “Reaktif Boyar Madde İçeren Tekstik Atıksularının İleri Oksidasyonu”, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 13(2): 119-128.

[8] Madariaga, B. C., Aguirre, J., (2011). “Combination treatment of corn starch wastewater by sedimentation, microfiltration and reverse osmosis”, Desalination, 279: 285–290.

[9] Guo, D., Wang, H., Fu, P., Huang, Y., Liu, Y., Lv, W., Wang, F., (2018). “Diatomite precoat filtration for wastewater treatment: Filtration performance and pollution mechanisms”, Chemical Engineering Research and Design, 137: 403–411.

[10] Abdel-Fatah, M.A., (2018). “Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review”, Ain Shams Engineering Journal, 9: 3077–3092.

[11] Li, W., Mu, B., Yang, Y., (2019). “Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bioadsorption technology”, Bioresource Technology, 277: 157–170.

[12] Ejraeia, A., Aroona, M.A., Saravani, A. Z., (2019). “Wastewater treatment using a hybrid system combining adsorption, photocatalytic degradation and membrane filtration processes”, Journal of Water Process Engineering, 28: 45-53.

[13] Giwaa, A., Dindia, A., Kujawab, J., (2019). “Membrane bioreactors and electrochemical processes for treatment of wastewaters containing heavy metal ions, organics, micropollutants and dyes”, Journal of Hazardous Materials, 370: 172-195.

[14] Bakırcıoğlu, D., (2004). Pirinç Kabuğu ve Külü Üzerinde Bazı Eser Elementlerin Adsorpsiyonun ve Desorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

[15] Akçay, D., (2011). Kitosan/Kil Kompozitin Hazırlanması ve Sulu Çözeltilerden Pestisit Adsorpsiyonu İçin Kullanılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[16] Aksoy, Ö., (2012). Sulu Çözeltiden Bazı Boyarmaddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorplayıcı Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.

[17] Gökara, G., (2013). İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Universitesi, Edirne.

[18] Miah, M.A., (2009). An Experimental Investigation on Heavy Metal Adsorption onto Dye-Loaded Zeolite Y, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[19] Salman, J. M. ve Hameed, B.H., (2010). “Effect of Preparation Conditions of Oil Palm Fronds Activated Carbon on Adsorption of Bentazon from Aqueous Solutions”, Journal of Hazardous Materials, 175(1): 133-137.

[20] Tasmmakıran, A.F., (2010). Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması Ve Boyaların Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

[21] Ahmadi, K., Ghaedi, M., Ansari, A., (2015). “Comparison of Nickel Doped Zinc Sulfide and/or Palladium Nanoparticle Loaded on Activated Carbon as Efficient Adsorbents for Kinetic and Equilibrium Study of Removal of Congo Red Dye”, Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 136: 1441-1449.

[22] Tok, S., (2009). Doğal Zeolit (Klinoptilolit) İle Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[23] Aksu, Z., (2005). ”Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: A Review.”, Process Biochemistry, 40(3): 997-1026.

[24] Erkurt, F.E., (2015). “Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik ve Adsorpsiyon Modelleri Kullanılarak İncelenmesi”, Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 30(1): 257-269.

[25] Magdya, Y.H., Altaherb, H., (2018). “Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust”, Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(1): 834–841.

[26] Yoshizuka, K., Lou, Z. ve Inoue, K., (2000). “Silver-complexed Chitosan Microparticles for Pesticide Removal”, Reactive and Functional Polymers, 44(1): 47-54.

[27] Türkyılmaz, A., (2011). Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Eldesi ve Yüzey Özellikleri, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

[28] Savcı, S., (2010). Veteriner ve Beşeri Amaçlı Kullanılan Bazı Farmasötiklerin Canlı Aktif Çamur Tarafından Adsorpsiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[29] Christie, R.M., (2015). Colour: A Historical Perspective, Colour Chemistry, Second Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

[30] Karanfil, E., (2017). Sulu Çözeltilerden Meyve Posası İle Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Gideriminin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[31] El Bouraie, M., El Din, W. S., (2016). “Biodegradation of Reactive Black 5 by Aeromonas hydrophila strain isolated from dye-contaminated textile wastewater”, Sustainable Environment Research, 26(5): 209-216.

[32] Shah, M. P.,Patel, K. A., (2014). “Microbial Degradation of Reactive Red 195 by Three Bacterial Isolates in Anaerobic-Aerobic Bioprocess”, International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation, 2(1): 5-11.

[33] Şanyılmaz, M., (2006). Deney Tasarımı ve Kalite Geliştirme Faaliyetlerinde Taguchi Yöntemi ile Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

[34] Gökçe, B., Taşgetiren, S., (2009). “Kalite için Deney Tasarımı”, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 6(1): 71-83.

[35] Chaari, I., Fakhfakh E., Medhioub M., Jamoussi F., (2019). “Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays”, Journal of Molecular Structure, 1179: 672-677.

[36] Bulgariu, L., Escuder, L. B., Bello, O.S., Iqbal, M., Nisar J., Adegoke K.A., Alakhras, F., Kornaros, M., Anastopoulos, I., (2019). “The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review”, Journal of Molecular Liquids, 276: 728-747.

[37] Mohebali, S., Bastani, D., Shayesteh, H., (2019). “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a low-cost biosorbent for the removal of Congo red dye: Acid and CTAB-acid modified celery (Apium graveolens)”, Journal of Molecular Structure, 1176: 181-193.

[38] Oussalah, A., Boukerroui, A., Aichour, A., Djellouli, B., (2019). “Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies”, International Journal of Biological Macromolecules, 276: 854-862.

[39] Zhoua, L., Zhoua, H., Hua, Y., Yanb, S., Yang, J., “Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions using ceramic adsorbents prepared from industrial waste coal gangue”, Journal of Environmental Management, 234: 245-252.

[40] Munagapatia, V.S., Yarramuthib, V., Kima, Y., Leea, K.M., Kima, D., (2018). “Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent”, Ecotoxicology and Environmental Safety, 148: 601-607.

[41] Oliveira, A.P., Módenesa, A. N., Bragiãoa M. E., Hinterholza, C. L., Triguerosa, D. E. G., Bezerraa, I. G. O., (2018). “Use of grape pomace as a biosorbent for the removal of the Brown KROM KGT dye”, Bioresource Technology Reports, 2: 92-99.

[42] Kumari, H. J., Krishnamoorthy, P., Arumugam, T. K., Radhakrishnan, S., Vasudevan, D., (2017). “An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent”, International Journal of Biological Macromolecules, 96: 324-333.

[43] Deniz, F., Kepekci, R. A., (2016). “Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach”, Journal of Molecular Liquids, 219: 194-200.

[44] Jia, Z., Li, Z., Ni, T., Li, S., (2017). “Adsorption of low-cost absorbtion materials based on biomass (Cortaderia selloana flower spikes) for dye removal: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies”, Journal of Molecular Liquids, 229: 285-292.

[45] Huang, J.,Liu, D., Lu, J., Wang, H., Wei, X., Liu, j.,(2016). “Biosorption of reactive black 5 by modified Aspergillus versicolor biomass: Kinetics, capacity and mechanism studies”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 492: 242-248.

[46] Coronilla, I.G., Barrera, L.M., Urbina, E.C., (2015). “Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves”, Journal of Enviromental Management, 152: 99-108.

[47] Doiron,K. J., Yu, P., (2017). “Recent research in flaxseed (oil seed) on molecular structure and metabolic characteristics of protein, heat processing-induced effect and nutrition with advanced synchrotron-based molecular techniques”, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 57(1): 8-17.

[48] Starzyńska-Janiszewska, A., Stodolak, B., Mickowska, B., (2013). “Effect of Flaxseed Oil-Cake Addition on the Nutritional Value of Grass Pea Tempeh”, 9(6): 1107-1114.

[49] Chen, K.C., Wu, J.Y., Liou D. J., Hwang, S.C., (2003). “Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains”, Journal of Biotechnology, 101(1): 57-68.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Canan ÇAVAŞ

Doğum Tarihi ve Yeri :20.03.1989 / İzmit

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : canancavass@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Anadolu Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	24 Kasım Anadolu Lisesi	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016 - Hâlen	Deva Holding A.Ş.	Kalite Güvence Uzman Yardımcısı